



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

MILLA-RIINA VILJANEN
PINTAHILA-DFB -LASERDIODIN EDISTYKSELLISET
VALMISTUSMENETELMÄT

Diplomityö

Tarkastajat ja aihe hyväksytty luonnontieteiden ja ympäristötekniikan tiedekunnan tiedekuntaneuvoston kokouksessa 23.6.2010

Tarkastajat: Prof. Tapio Niemi
TkT Jukka Viheriälä

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

MILLA-RIINA VILJANEN: Pintahila-DFB -laserdiodin edistykselliset valmistusmenetelmät

Diplomityö, 76 sivua

Lokakuu 2010

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Professori Tapio Niemi, TkT Jukka Viheriälä

Avainsanat: DFB-laser, nanopainolitografia, NIL, UV-NIL, oksidointi, märkäoksidointi, Dealin ja Groven malli

Nykyään lasereita käytetään mm. kotona DVD-soittimissa, teollisuudessa hitsaamiseen ja lääketieteessä silmäkirurgiaan. Viime aikoina myös yhdellä aallonpituudella toimivien eli yksimuotoisten laserien käyttö on yleistynyt erittäin nopeasti esimerkiksi spektroskopiassa ja tietoliikenteessä.

Paljon käytetty yksimuotoinen laserrakenne on hajautettuun takaisinkytkentään perustuva laser (DFB-laser), jonka toiminta perustuu hilaan. Hilasta aiheutuu heijastus, joka vahvistaa yhtä aallonpituutta ja heikentää toisia. Uusi keino valmistaa DFB-lasereita on kuvioda hila puolijohdesubstraatille nanopainolitografialla (NIL). NIL-tekniikan toimintaperiaatteena on painaa leimasin resistillä päällystetylle näytteelle ja kovettaa resisti leimasimen muotoja mukaillen. Leimasimet valmistetaan kopioimalla kuvio aihioista, joka on valmistettu toisella litografiatekniikalla. Ongelmana leimasimen valmistuksessa on leimasinmateriaalin kovettaminen lämmöllä. Tämä aiheuttaa lämpölaajenemista, joka taas aiheuttaa leimasimen paikkatarkkuuden huononemista aihioon verrattaessa.

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia eri menetelmiä DFB-laserien prosessoinnin parantamiseksi. Työssä otettiin käyttöön uusia NIL-materiaaleja, optimoitiin etsausreseptejä sekä muodostettiin oksidikerros DFB-laseriin. Työssä mitattiin uuden tarttumista estävän pinnoitteen (Optool) kontaktikulmia sekä pintaenergia. Tuloksia verrattiin perinteiseen pinnoitteeseen (FDTS) ja todettiin Optoolin muodostavan paremman antiadheesiopinnoitteen. Samoin verrattiin uutta leimasinmateriaalia, OrmoStampia, vanhaan h-PDMS:ään ja huomattiin OrmoStampin olevan kestävämpi. Lisäksi materiaalin kovettaminen valolla pienentää lämpölaajenemisesta aiheutuvia ongelmia. Puolijohde-etsauksia optimoitiin InP:lle, GaSb:lle ja AlGaAsSb:lle. Työssä määritettiin InAlAs-kerroksen sivuttaissuuntainen märkäoksidointinopeus DFB-hilassa.

Lopuksi esitellään oksidoitu GaAs-pohjainen DFB -laser. Aallonpituus lukkiutui hilaan ja sen toiminta oli dynaamisesti yksimuotoista tutkitulla lämpötilavälillä. Toiset ilman oksidointia valmistetut DFB-laserit vastaavalla hilalla eivät laseroineet virran leviämisen vuoksi.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

MILLA-RIINA VILJANEN: Advanced processing methods for laterally corrugated DFB -laser diodes

Master of Science Thesis, 76 pages

October 2010

Major: Technical physics

Examiner: Professor Tapio Niemi, Dr. Jukka Viheriälä

Keywords: DFB-laser, nanoimprint lithography, NIL, UV-NIL, oxidation, wet oxidation, Deal and Grove model

Nowadays, lasers are used for example at home in DVD-players, in industry for welding and in medicine for eye surgery. Also the use of lasers emitting one wavelength a.k.a single-mode lasers has become more and more common e.g. in spectroscopy and in telecommunications.

A much used single-mode laser structure is the distributed feedback laser (DFB-laser). It's operation is based on a grating. The grating induces reflections which amplify one wavelength and attenuate the others. Nanoimprint lithography (NIL) is a new way to make DFB-laser structures on a semiconductor substrate. The principle of NIL is to press a stamp to a resist layer on a substrate and cure the resist adapting itself to the forms of the stamp. The stamp is fabricated from a master which is made with some other lithography method. A problem occurs when the stamp material is cured by heat. Heat causes thermal expansion which worsens the place exactness of the stamp compared to the master.

The purpose of this thesis was to examine different methods to improve processing of the DFB-laser: to study new NIL materials, to optimize the etching processes and to oxidize a DFB-laser. The contact angle and the surface energy of a new anti-adhesive coating (Optool) were measured. The results were compared to the FDTS coating and the result was that the Optool coating forms a better anti-adhesive coating than FDTS. Also the new stamp material OrmoStamp was compared with the old material h-PDMS. OrmoStamp was discovered to be better than h-PDMS because it has for example better robustness and it doesn't suffer from thermal expansion. Semiconductor etching process was optimized for InP, GaSb and AlGaAsSb. The lateral wet oxidation of an InAlAs layer in a DFB grating was also studied.

In this thesis an oxidized GaAs based DFB -laser was made. The wavelength locked to the grating and it's operation was dynamically single mode on the temperature range examined. Other DFB-lasers that were fabricated without oxidation and with a similar grating didn't lase because of the spreading of the current.

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Optoelektroniikan tutkimuskeskuksessa (*Optoelectronic Research Center, ORC*). Haluan kiittää emeritus professori Markus Pessaa sekä ORC:n johtajaa Pekka Savolaista mahdollisuudesta työskennellä ORC:llä.

Suuri kiitos diplomityöni tarkastajille Prof. Tapio Niemelle sekä TkT Jukka Viheriälle. Haluan kiittää TkT Viheriälää myös työni ohjaamisesta ja tutustuttamisesta prosessoinnin ihmeiden pariin.

Kiitos myös koko ORC:n henkilökunnalle, erityisesti Jarkolle, Maijalle, Kimmolle, Juhalle, Antille ja Ilkalle. On ollut ilo työskennellä ja nauraa kanssanne. Erityiskiitos L^AT_EX-guru, toimistokämppis, DI Juha Kontiolle. Ilman apuasi tämän koodin kirjoittaminen ja kuvien asettelu olisi ollut vieläkin turhauttavampaa.

Kiitos äidille ja isälle kannustamisesta ja tukemisesta koko koulu-urakan aikana. Kiitos veljelleni, ja hänen perheelleen, henkilökohtaisesta atk-tuesta. Kiitos myös kaikille ystävilleni päivien ja iltojen piristämistä. Viimeisenä haluan kiittää rakasta poikaystävääni Antti-Mattia työni oikolukemisesta ja haliterapiasta.

Tampereella 10. lokakuuta 2010.

Milla-Riina Viljanen

Tamppikuja 1 A 5

33720 Tampere

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Laserdiodit	3
2.1 Laserdiodi	3
2.1.1 Laserin toiminta	3
2.1.2 Puolijohdelaserin valmistaminen MBE-tekniikalla	5
2.2 DFB-laser	5
2.2.1 Fysikaalinen tausta	6
2.2.2 Komponentin rakenne	7
3. Litografiatekniikat	10
3.1 Syvä ultravioletti -litografia	10
3.2 Upotuslitografia	11
3.3 Interferenssilitografia	12
3.4 Elektronisuihkulitografia	13
3.5 Ionisuihkulitografia	13
3.6 Nanopainolitografia	14
3.6.1 Kova ja pehmeä leimasin	15
3.6.2 UV-NIL -tekniikan nykytila	17
4. Oksidointi	19
4.1 Dealin ja Groven malli	20
4.2 Kuivaoksidointi	24
4.3 Märkäoksidointi	24
5. DFB-laserdiodin valmistusmenetelmät	29
5.1 UV-NIL -leimasin	29
5.1.1 Pinnoitus ja antiadheesio	30
5.1.2 PDMS	33
5.1.3 OrmoStamp	36
5.1.4 Eroavaisuudet OrmoStampin ja h-PDMS:n välillä	38
5.2 Kuviointi nanopainotekniikalla	41
5.3 Etsaukset	42
5.3.1 InP	43
5.3.2 GaSb	43
5.4 Oksidointi	46
5.5 Laserkomponentin valmistaminen	51
6. Tulokset	53
6.1 Oksidoitu GaAs-pohjainen DFB -laser	53
6.2 GaSb-pohjainen DFB -laser	55
7. Yhteenveto	58

Lähteet 60

JULKAISULUETTELO

- [I] Viheriälä J., Tommila J., **Viljanen M.-R.**, Alasaarela T. ja Niemi T. *Protective coating for Nanoimprint template deposited using atomic layer deposition*. Micro and nanoengineering (MNE2010), Italia, 19.–21.9.2010.
- [II] Viheriälä J., Telkkälä J., **Viljanen M.-R.**, Aho A., Wallenius A., Vartiainen I., Paajaste J. ja Dumitrescu M. *Cl₂/N₂-based plasma etching of high-aspect-ratio high-density nanopatterns in AlGaAs/GaAs, GaInAs/InP and AlGaAsSb/GaSb for nanophotonics applications*. Micro and nanoengineering (MNE2010), Italia, 19.–21.9.2010.
- [III] Haring K., Viheriälä J., **Viljanen M.-R.**, Paajaste J., Koskinen R., Suomalainen S., Laakso A., Leinonen K., Niemi T. ja Guina M. *Laterally-coupled distributed feedback InGaSb/GaSb diode lasers fabricated by nanoimprint lithography*. Electronic Letters, **46**, No. 16, 2010.
- [IV] Suomalainen S., Haring K., Viheriälä J., **Viljanen M.-R.**, Paajaste J., Koskinen R., Laakso A., Leinonen K., Niemi T. ja Guina M. *Fabrication of GaSb-based Distributed Feedback Laser by Nanoimprint Lithography*. 10th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices, Shanghai, Kiina, 5. – 9.9.2010.
- [V] Suomalainen S., Haring K., Viheriälä J., **Viljanen M.-R.**, Paajaste J., Koskinen R., Laakso A., Leinonen K., Niemi T. ja Guina M. *GaSb-based Distributed Feedback Laser Fabricated by Nanoimprint Lithography*. MIRSENS, Wroclaw, Puola, 6. – 8.5.2010.
- [VI] Haring K., Viheriälä J., **Viljanen M.-R.**, Paajaste J., Koskinen R., Suomalainen S., Laakso A., Leinonen K., Niemi T., Guina M. *2 μm InGaSb/GaSb Laterally coupled Distributed Feedback Laser Fabricated by Nanoimprint Lithography*. Laser Optics 2010, Pietari, Venäjä, 28.6. – 2.7.2010.
- [VII] Viheriälä J., Tommila J., Kontio J., Niemi T., Karjalainen M., **Viljanen M.-R.**, M. Pessa. *Soft UV-nanoimprint activities at Optoelectronics Research Centre*. Proceedings of the XLIII Annual Conference of the Finnish Physical Society, Espoo, 12. – 14. maaliskuuta 2009.
- [VIII] Viheriälä J., **Viljanen M.-R.**, Kontio J., Leinonen T., Tommila J., Dumitrescu M., Niemi T. ja Pessa M. *Soft stamp UV-nanoimprint lithography for fabrication of laser diodes*. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, Volume 8, 03304, 2009.

- [IX] Viheriälä J., **Viljanen M.-R.**, Kontio J., Leinonen T., Tommila J., Dumitrescu M., Niemi T. ja Pessa M. *Soft stamp UV-nanoimprint lithography for fabrication of laser diodes*. Advanced Lithography Conference 2009, San Jose, CA, USA, 22. – 27.2.2009, Spie proceedings 7271.

TERMIT

a.r.	aspektisuhde
AlAs	Alumiiniarseeni
AlGaAs	Alumiinigalliumarsenidi
AlGaAsSb	Alumiinigalliumantimoniarseeni
AlInAs	Alumiiniindiumarsenidi
Al ₂ O ₃	Alumiinioksidi
AFM	Atomivoimamikroskooppi
AR	Heijastamaton (<i>Antireflection</i>)
DBR	Hajautettu Braggin peili (<i>Distributed Bragg reflector</i>)
DFB	Hajautettu takaisinkytkentä (<i>Distributed feedback</i>)
EBL	Elektronisuihkulitografia
FDTs	perfluorodekyylitrikloorisilaani
FIB	Kohdistettu ionisuihkulitografia
GaAs	Galliumarsenidi
GaSb	Gallium antimoni
ICP-RIE	Induktiivisesti kytketty reaktiivinen ionisyövytys
IL	Upotuslitografia
InP	Indiumfosfidi
LC-DFB	Poikittaisesti kytketty DFB (<i>laterally corrugated DFB</i>)
LIL	Interferenssilitografia
MBE	Molekyylisuihku epitaksia (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
NA	Numeerinen apertuuri
NIL	Nanopainolitografia
PDMS	poly(dimetyylisiloksaani)
h-PDMS	kova PDMS
s-PDMS	Pehmeä PDMS
RTA	Nopea lämpökäsittely (<i>rapid thermal anneal</i>)
PECVD	Plasma-aktivoitu kemiallinen kaasufaasidepositio
RIE	Reaktiivinen ionisyövytys
SEM	Pyyhkäisy sähköhitutähystin (elektronimikroskooppi)
SiN _x	Piinitridi
SiO ₂	Piidioksidi
SMSR	Sivumoodin vaimennussuhde (<i>sidemode supression ratio</i>)
UV-NIL	Ultravioletti nanopainolitografia

SYMBOLIT

α	lineaarinen lämpölaajenemiskerroin
γ	täyttösuhde
γ_s	Pinnan vapaa energia eli pintajännitys
κ	kytkentäkerroin
λ	aallonpituus
Λ_G	DFB-hilan periodi
Λ_1	DFB-hilan viivanleveys
Λ_2	DFB-hilan uran leveys
θ_k	Kontaktikulma
B/A	lineaarinen nopeusvakio
D	hilan pituus
h	etsaussyvyys
L	komponentin pituus
m	DFB-hilan kertaluokka
n	taitekerroin
n_{eff}	efektiivinen taitekerroin
t	puskurikerroksen paksuus
W	harjanteen leveys
x_0	oksidin kokonaispaksuus

1. JOHDANTO

Nykyajan teknologia vaatii laitteilta koko ajan enemmän: komponenttien on oltava aina vain pienempiä, vähemmän virtaa kuluttavia ja nopeampia, mutta silti luotettavia ja halpoja. Tänä päivänä teollisuudessa käytetään 32 nm tekniikkaa valmistettaessa muistisiruja. Tätä tekniikkaa kehitetään koko ajan kohti 22 nm ja 15 nm tarkkuutta. 15 nm teknologiasta on julkaistu lupaavia tuloksia ja sen uskotaan avaavan uusia mahdollisuuksia elektroniikan, optoelektroniikan ja lääketieteen saralla. [1, 2]

Nykyaikaisissa laserien sovelluskohteissa käytetään yksimuotoisia lasereita. Muun muassa optisessa tietoliikenteessä yksimuotoiset laserit ovat elinehtona datapaketien siirtämiselle. Yksimuotolasereilla on monia sovellusaloja, esimerkiksi 1310 nm ja 1550 nm aallonpituudella emittoivia lasereita käytetään optisessa tietoliikenteessä sekä anturisovelluksissa, 894 nm:n lasereita käytetään Cesiumin D1-viivan absorptiospektroskopiassa sekä atomikelloissa, ja 2 μm :n lasereita käytetään materiaalien prosessoinnissa, kuten hitsauksessa, sekä LIDAR-järjestelmissä (*Light Detection and Ranging, lasertutka*). [3, 4, 5, 6, 7]

Eniten käytetty yksimuotolaser on hajautettu takaisinkytkentä laser (DFB-laser), jossa yhdellä aallonpituudella toimiminen aiheutuu hajautetusta takaisinkytkennästä. DFB-lasereita on valmistettu uudelleenkasvatusmenetelmällä, jossa DFB-hila prosessoidaan aaltojohteeseen ja kuvion päälle kasvatetaan loput aktiivikerrokset. Tämä menetelmä on kuitenkin sekä kallis että hidas. Uusi tapa valmistaa DFB-lasereita on kuvioda laserhila puolijohdesubstraatin pinnalle ja etsata hila substraattiin. Nämä poikittaisesti kytketyt DFB (LC-DFB) -rakenteet eivät vaadi uudelleenkasvatusta. Käyn DFB-laserien toimintaa ja valmistamista tarkemmin läpi kappaleessa 2.

Tämän työn tarkoituksena oli parantaa LC-DFB -laserin toimintaa kehittämällä sen valmistusmenetelmiä. Työssä tutkittiin uusia NIL-materiaaleja, optimoitiin etsausreseptejä eri puolijohdemateriaaleille sekä oksidoitiin LC-DFB -laser.

Testasimme uutta UV-NIL -leimasimen materiaalia paremman painojäljen saavuttamiseksi ja tätä käsitellään kappaleessa 5.1. Huomasimme, että uusi OrmoStamp on parempi leimasinmateriaali vanhaan h-PDMS:ään verrattaessa, koska OrmoStampin kanssa ei tapahdu lämpölaajenemista, OrmoStamp on kestävämpi kuin h-PDMS ja OrmoStamp-leimasimen valmistaminen on helpompaa. Otimme käyttöön

uuden pinnoiteaineen, Optoolin, koska vanha pinnoiteaine, FDTS, ei tuottanut riittävän hyvää antiadheesiokerrosta aihiolle käytettäessä OrmoStampia. Myös Optool- ja FDTS-pinnoiteaineen pintaenergioita ja kontaktikulmia vertaillaan kappaleessa 5.1.

Ensimmäisen kertaluokan DFB-hilat ovat vaikeita valmistaa etsausteknisistä syistä. Hilat etsataan aina lähelle aktiivialuetta, jolloin etsaussyvyys pysyy melko samana kaikkien hilan kertaluokkien kanssa. Ensimmäisen kertaluokan hilojen viivanleveydet ovat kolme kertaa pienemmät kuin kolmannen kertaluokan hilojen viivanleveydet, joten etsauksen aspektisuhde on ensimmäisen kertaluokan hilalla kolme kertaa suurempi kuin kolmannen kertaluokan hilalla. Suuren aspektisuhteen etsaukset ovat vaikeita saavuttaa ja vaativat etsausreseptin tarkkaa optimointia. Etsausreseptien optimointia esittelen kappaleessa 5.3.

LC-DFB -lasereissa ongelmana on ollut virran leviäminen koko rakenteeseen. Virran leviäminen voidaan estää oksidointivälivaiheella. Oksidointi on erinomainen keino muodostaa pinnan alle haudattuja eristekerroksia. Oksidoinnilla saadaan myös laserin emittoiva moodi kytkettyä paremmin hilaan. Oksidointi on itsekohdistuva ja yksinkertainen parannus LC-DFB -lasereihin. Oksidoitumisreaktiota käsittelen enemmän kappaleessa 4. Tähtään työssäni 100 nm syviin oksidikerroksiin, koska tällöin DFB-hila saadaan oksidoitua läpi sivuttaissuunnassa. 100 nm syvä oksidikerros ei merkittävästi haittaa virran kulkua harjanteen läpi, koska harjanne on tyypillisesti 1–2 μm leveä.

2. LASERDIODIT

Tässä osiossa käyn aluksi läpi laserdiodin ja DFB-laserien toimintaa sekä niiden valmistamista ORC:llä käytettävillä menetelmillä. Puolijohdelasernäytteet kasvatetaan molekyylisuihkuepitaksialla ja näytteelle valmistetaan NIL-tekniikalla pintahila, joka tuottaa yksimuotoisen emissiospektrin.

2.1 Laserdiodi

Laserdiodin (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, laser*) aktiivialueena käytetään puolijohdetta. Laserdiodi emittoi koherenttia valoa aallonpituudella, joka määräytyy materiaalin vahvistuskaistasta sekä mahdollisesta aaltojohdetai pintakuvioinnista. Tyypillinen puolijohdelaserdiodi valmistetaan pn-liitoksen avulla ja sitä pumpataan sähköllä valon sijaan. Ensimmäisen laserdiodin demonstroi Robert Hall tutkimusryhmänsä kanssa vuonna 1962. [8]

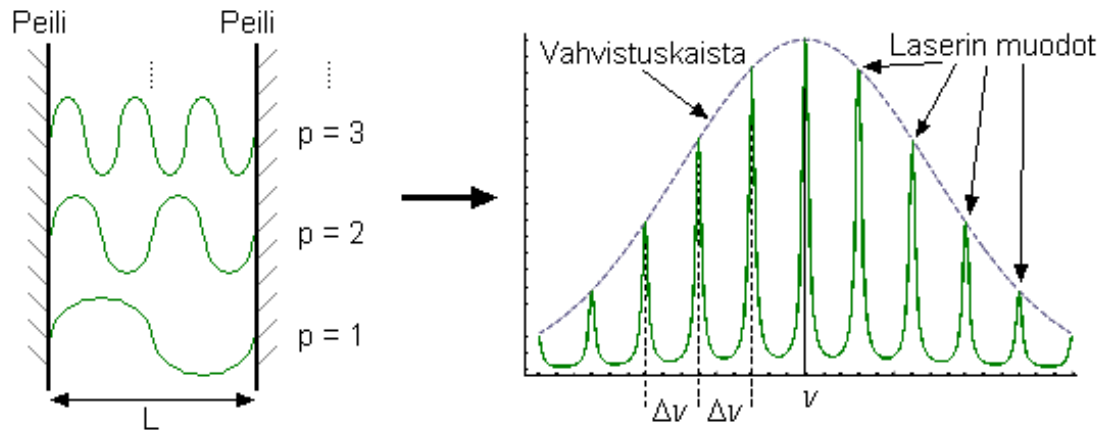
2.1.1 Laserin toiminta

Laserin toiminta perustuu stimuloituun emissioon. Stimuloidussa emissiossa elektronit ovat virittyneellä tilalla E_2 . Etenevän valoallon fotonit stimuloivat elektroneja, jotka täten relaxoituvat perustasolle E_1 samalla emittoiden fotonin. Valoallon fotonit ja elektronin emittoima fotonit ovat koherentteja eli niillä on sama taajuus, suunta, vaihe ja polarisaatio. Säteilyn taajuus, ν , voidaan esittää yhtälön

$$h\nu = E_2 - E_1 = E_g \quad (2.1)$$

avulla, missä h on Planckin vakio, E_1 atomin perustila ja E_2 atomin virittynyt tila. E_g kuvaa puolijohteen energiavyön aukkoa (*band gap*). [9] Säteilyn aallonpituus on tällöin $\lambda = c/\nu = hc/E_g$, missä c on valon nopeus.

Stimuloidun emission aikaansaamiseksi pitää saavuttaa populaatioinversio. [8] Populaatioinversiossa suurin osa varauksenkuljettajista on virittyneellä energiatilalla, E_2 . Puolijohteessa populaatioinversio saadaan aikaiseksi pn-liitoksella ja pumpauksella. Kahden alueen rajapintaa sanotaan pn-liitokseksi, kun rajapinnan toinen puoli on seostettu p-tyyppiseksi ja toinen n-tyyppiseksi. Seostamalla puolijohteeseen akseptoriepäpuhtauksia saadaan aikaiseksi p-tyyppinen puolijohde. Akseptorit ottavat vastaan elektroneja muualta hilasta. Tällöin hilaan jää elektronivajaus ja va-



Kuva 2.1: Periaatekuva Faby-Perot -laserin toiminnasta. Peilien väliin muodostuu monta pitkittäistä seisovaa aaltoa.

rauksen kuljettajina toimivat positiivisesti varautuneet aukot. Ryhmän II ja III alkuaineet toimivat akseptoreina. Vastaavasti n-tyyppinen puolijohde saadaan aikaiseksi seostamalla donoreita, jolloin hilassa on ylimäärä elektroneja ja negatiivisesti varautuneet elektronit toimivat varauksenkuljettajina. Ryhmän V ja VI alkuaineet toimivat donoreina. [10]

Laserin pumpsaus virittää elektroneja perustasolta ylemmille energiatasolle populaatioinversion aikaansaamiseksi. Pumpsaus voidaan tehdä optisesti tai sähköisesti. Optisessa pumppauksessa käytetään toista laseria tai lamppua. Sähköinen pumpsaus tapahtuu sähköpurkauksilla, kuten kaasulasereissa, tai sähkövirran avulla. Ajamalla, ns. pumppaamalla, virtaa puolijohdeliitokseen, saadaan aikaan spontaania emissiota ja vahvistusta. Lisäämällä virtaa saadaan lisää vahvistusta, kunnes laserointikynnys saavutetaan. [9] Ryhmämme käyttää sähkövirtaa puolijohdelaserien pumppaamiseen.

Laser koostuu päätypeileistä, kaviteetista sekä kaviteetin täyttävästä vahvistavasta väliaineesta (*active medium*). Etenevä aalto oskilloi aktiivisessa alueessa vahvistuen koko ajan. Häviöitä komponentissa aiheuttavat mm. päätypeilit sekä sisäiset häviöt. Häviöiden tulee olla pienet, jotta laser voi laseroida mahdollisimman pienellä pumppauksella. [8, 9] Puolijohdelaserit valmistetaan yleensä siten, että niiden aktiivialue muodostaa resonanssikaviteetin. Kaviteetin molempiin päihin lohkotaan yhdensuuntaiset päätypeilit. Päätypeilien heijastavuus GaAs-ilma -rajapinnalla on 32%. [10]

Laser on värähtelijä, jossa etenevä aalto värähtelee päätypeilien välissä. Yksinkertaisin laser on nk. Fabry-Perot -laser, jonka päädyissä on valon kulkusuuntaan nähden kohtisuorat ja yhdensuuntaiset tasopeilit sekä vahvistava väliaine peilien keskelä [9]. Kuvassa 2.1 vasemmalla on esitetty yksinkertainen Fabry-Perot -laser, jossa pitkittäiset valoallot muodostavat seisovia aaltoja peilien väliin. Nämä pitkittäiset

aallot ovat yhtälön

$$p \frac{\lambda_0}{2n} = L \quad (2.2)$$

mukaisia, jossa p on seisovan aallon järjestysluku ($p \in N$), λ_0 aallonpituus tyhjiössä, n on vahvistinaineen taitekerroin ja L on kaviteetin pituus. Kuvassa 2.1 oikealla taajuus-intensiteetti -kuvaajaan on merkattu seisovat aallot. Kuvaajassa on otettu huomioon materiaalin vahvistuskaista, joka vahvistaa tietyn taajuuden omaavia aaltoja toisten aaltojen heiketessä. Kahden aallon välinen taajuusero, $\Delta\nu$, on

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nL}. \quad (2.3)$$

[9]

2.1.2 Puolijohdelaserin valmistaminen MBE-tekniikalla

Puolijohteiden kasvattamiseen on monia tapoja. Yleisimmät on molekyylisuihkuepitaksia (*Molecular Beam Epitaxy, MBE*) ja metalliorgaaninen kemiallinen kaasufaasidepositio (*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVP*). Keskityn MBE-tekniikkaan, koska tätä menetelmää on käytetty prosessoitujen näytteiden kasvatukseen. [11]

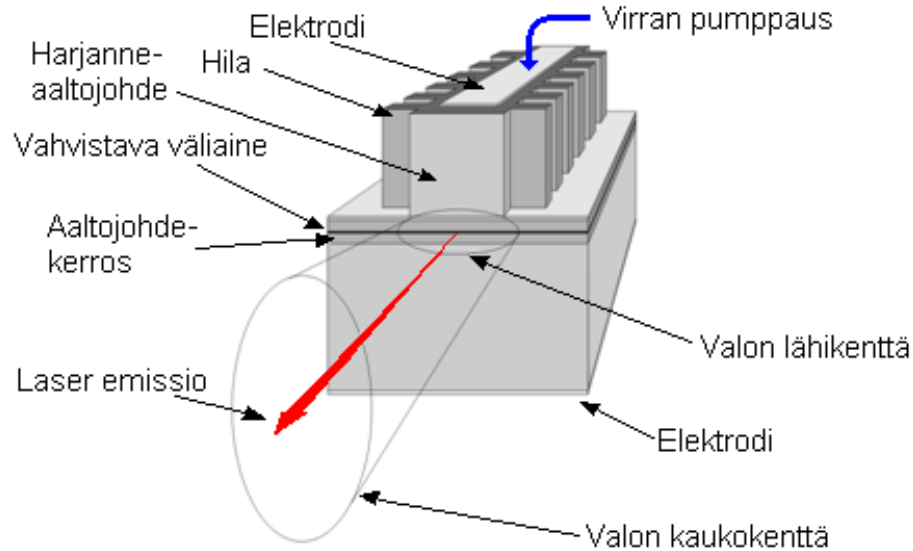
MBE on ultravakuumitekniikka (*ultra-high vacuum, UHV*), jolla voidaan kasvatata epitaksiaalisia kerroksia ja seostaa niitä 10^8 cm^{-3} tarkkuudella. MBE-tekniikassa materiaalilähdettä lämmitetään siten, että siitä höyrystyy molekyylejä. Molekyylihuu kohdistetaan kuumennetulle substraatille, jossa epitaksiaalinen kasvu tapahtuu. Epitaksiaalisessa kasvussa kide kasvaa yksi atomikerros kerrallaan ja samalla kopioi alla olevan kiderakenteen. Molekyylihuuta kontrolloidaan materiaalilähteen lämmityksellä sekä mekaanisilla sulkijoilla. [11, 12]

MBE-tekniikalla kasvatetaan kerroksia, joiden koostumus on tarkasti määritetty. Tästä syystä kasvatus on hidasta ja atomikerros sekunnissa on usein käytetty kasvunopeus. Kerroksen laatua tarkkaillaan kasvatuksen aikana mm. elektronidiffraktiolla (*reflection high-energy electron diffraction, REED*) ja optisella heijastuksella. [11, 12]

2.2 DFB-laser

Hajautettu takaisinkytkentä (*distributed feedback, DFB*) -laser on eniten käytetty yksimuotoinen laserrakenne, kuva 2.2. [13] DFB-kaviteetissa laseroi yksittäinen pitkittäinen moodi. [14]

Laserin yksimuotoisuutta arvioidaan sivumoodin vaimennussuhteen (*sidemode supression ratio, SMSR*) avulla. Sivumoodin vaimennussuhde on päämuodon ulostulotehon suhde toiseksi vahvimpaan muotoon, kuva 2.3. Korkein SMSR-arvo saadaan,



Kuva 2.2: Periaatekuva DFB-laserdiodin toiminnasta. Muokattu lähteestä [16].

kun Braggin aallonpituus osuu keskelle vahvistuskaistaa. Mitä reunemmalle vahvistuskaistaa Braggin aallonpituus osuu, sitä pienempi on SMSR-arvo. Jos Braggin aallonpituus ei osu tarpeeksi lähelle vahvistuskaistaa, aalto ei lukkiudu hilaan ja komponentti ei toimi DFB-laserina. [15]

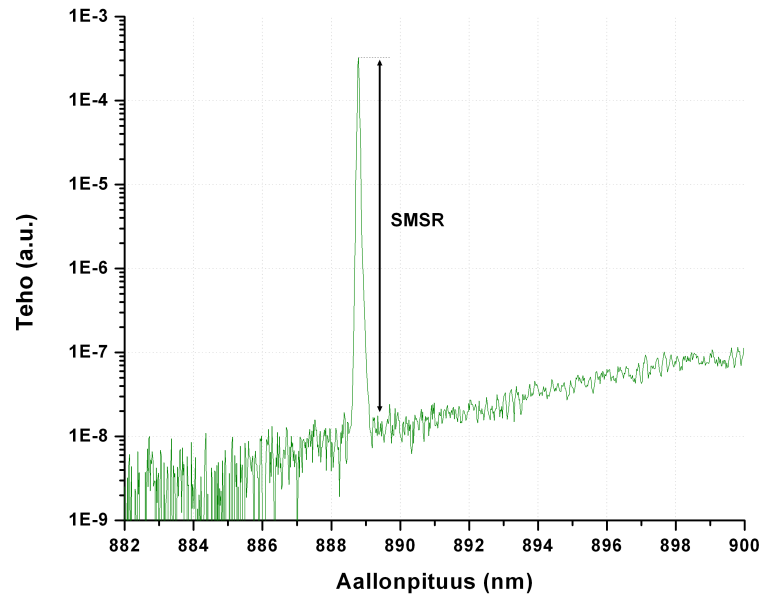
2.2.1 Fysikaalinen tausta

DFB-rakenne saavuttaa aallonpituusselektiivisyyden takaisinkytkennästä, joka aiheutuu efektiivisen taitekertoimen ja vahvistuksen periodisesta muutoksesta. Nämä taitekertoimen muutokset aiheuttavat aaltojohteessa etenevän valoallon jaksollista heijastumista periodilla Λ_G . Heijastukset synnyttävät hajautetun takaisinkytkennän. [16, 17]

Takaisinkytkentämekanismi toimii Braggin siroinnalla, joka aiheutuu taitekertoimen jaksollisesta vaihtelusta vahvistavassa väliaineessa. Komponentin hila tarjoaa suodatinmekanismin, joka rajoittaa laseroskillaation kapealle spektrialalle [18]. DFB-laserissa on monta pitkittäistä resonanssimoodia, mutta tyypillisesti vain yksi moodi vahvistuu muiden moodien heiketessä häviöiden myötä [19].

Poikittaisesti kytketyn DFB-harjannelaserin (*laterally corrugated DFB, LC-DFB*) toiminnassa yhdistyy harjanneaaltojohteen lateraali optinen rajoitus sekä aaltojohteen viereen etsatun hilan hajautettu takaisinkytkentä. Kampahila etsataan lähelle aktiivialuetta, kuva 2.4. Hilan periodi, Λ_G , suunnitellaan täyttämään Braggin ehdon vahvistuskaistalla, kaava 2.4. [20]

$$\Lambda_G = \frac{m\lambda}{2n_{eff}}, \quad (2.4)$$



Kuva 2.3: LC-DFB -laserin spektri. Kuvasta nähdään laserin yksimuotoisuus.

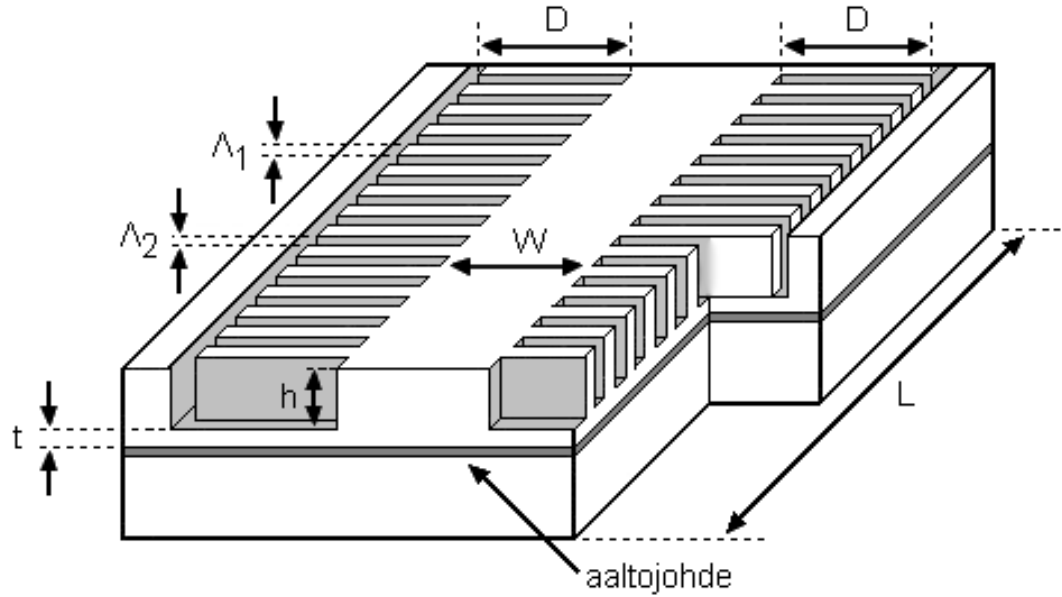
missä Λ_G on hilan periodi, m on hilan kertaluokka, λ on emissioaallonpituus tyhjiössä ja n_{eff} on rakenteen efektiivinen taitekerroin. [20]

Hilan kytkentäkerroin κ on olennainen parametri DFB-lasereiden analysoinnissa, koska se kuvaa hilan vuorovaikutusta optiseen kenttään. KytKentäkerroin on kriittisesti riippuvainen harjanteen etsaussyvyydestä. Liian matala harjanteen syvyys vähentää kentän poikittaista peittoa hilaan ja kytKentäkerroin pienenee. [15, 17, 21]

Vahvistuksen maksimi tavallisessa harjannelaserissa siirtyy ängströmejä per °C. LC-DFB -laserin moodi liikkuu paljon hitaampaa tahtia, vain ängströmin kymmenesosia per °C. Tämä viittaa siihen, että laserointiaallonpituus LC-DFB -laserissa määräytyy hilasta ja efektiivisestä taitekertoimesta kvanttikaivon vahvistuksen sijaan. [15, 17]

2.2.2 Komponentin rakenne

Perinteinen keino valmistaa DFB-lasereita on kirjoittaa hila suoraan rakenteen sisälle. Hila kirjoitetaan aaltojohteeseen tai heti sen yläpuolelle joko elektronisuihkulitografian (EBL, kappale 3.4) tai interferenssilitografian (LIL, kappale 3.3) avulla. Hila syövytetään rakenteeseen märkä- tai kuivaetsaamalla. Hilan päälle kasvatetaan loput aktiivikerrokset. Uudelleenkasvatus tehdään yleensä metallo-orgaanisella kaasufaasiepitaksialla (*metalorganic vapour phase epitaxy, MOVPE*). [13, 22] Uudelleenkasvatus on hidasta, kallista ja siinä syntyy helposti virheitä kemiallisen etsauksen takia. [17]



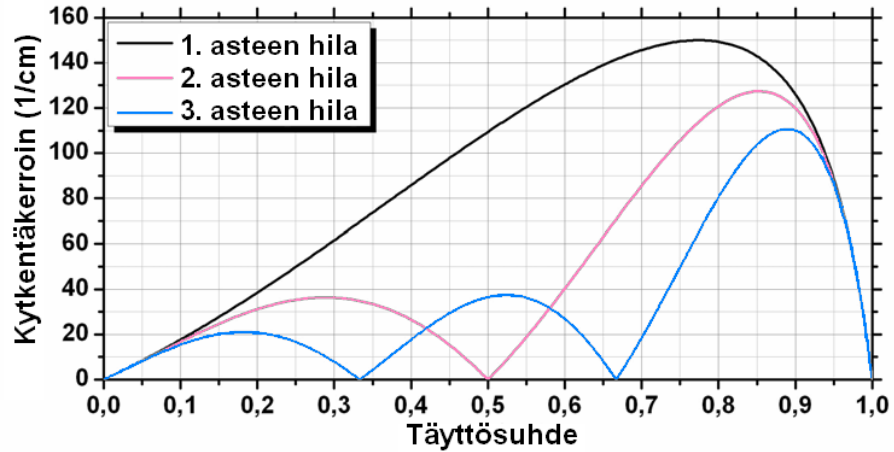
Kuva 2.4: Poikkileikkaus DFB-laserin rakenteesta. Kuvaa muokattu alkuperäisestä [20].

Vaihtoehtoinen tapa valmistaa DFB-lasereita on pintahilamenetelmä. Näissä poikittaisesti kytketyissä DFB -lasereissa (*laterally corrugated DFB, LC-DFB*) hila kuviodaan valmiin näytteen pintaan, eikä siinä tarvita uudelleenkasvatusta. Yksinkertainen tapa tehdä hajautettu takaisinkytkentä -laser on kirjoittaa tämä ns. DFB-hila elektronisuihkulitografialla näytteelle ja etsata se siitä puolijohteeseen. [20] Uusi tapa valmistaa DFB-lasereita on painaa laserrakenne puolijohdesubstraatin pinnalle, josta rakenne etsataan tarpeeksi syvälle substraattiin. Painamiseen käytetään NIL-tekniikkaa, joka sopii massatuotantoon alhaisen hintansa puolesta [23].

Kuvassa 2.4 hilan viivanleveys on Λ_1 ja uran, eli etsattavan alueen leveys, on Λ_2 . Hilan etsaussyvyys, h , valitaan siten, että hilan pohja on lähellä aaltojohteeta, mutta siten ettei se mene aaltojohteen läpi [20]. Puskurikerroksen paksuus on t . Puskurikerros aiheuttaa kytkentäkertoimen pienenemistä, mikä voi johtaa kynnysvirran, I_{th} , suurenemiseen. Puskurikerroksen paksuudella $t \leq 0,1 \mu m$ ei tapahdu kynnysvirran kasvua [14]. D on hilan pituus ja W harjanteen leveys. L on aktiivialueen pituus ja samalla valmiin komponentin pituus. Aktiivialueen pituuden kasvaessa kynnysvirran arvo pienenee ja lähestyy aaltojohteen häviöiden määräämää arvoa [14]. Kuvasta 2.4 kannattaa myös huomioida hilan katkaisu, joka estää virran leviämistä koko komponentin alueelle.

Kuten kaavasta 2.4 nähdään, hilan periodi on suoraan verrannollinen hilan kertaluokkaan, joten mitä pienempi kertaluokka, sitä pienempi on hilan periodi ja viivanleveys. Viivanleveyden ja periodin yhteys on yhtälön

$$\Lambda_G = \Lambda_1 + \Lambda_2. \quad (2.5)$$



Kuva 2.5: LC-DFB -hilan kyt kentäkerroin täyttösuhteen funkitona $1,3 \mu\text{m}$ aallonpituudella emittoivalle laserille. Kuvaa muokattu lähteestä [15].

mukainen. Ensimmäisen kertaluokan hilat ovat hankalampia valmistaa kuin kolmannen kertaluokan hilat etsausteknisistä syistä. Ensimmäisen kertaluokan hilan pienempi periodi ja kapeampi viivanleveys johtavat korkean aspektisuhteen (*aspect ratio*, *a.r.*)

$$a.r. = \frac{h}{\Lambda_2} \quad (2.6)$$

etsauksiin, koska etsaussyvyys pysyy lähes samana. Etsaukset vaikeutuvat merkittävästi, kun aspektisuhde lähenee arvoa 10. [15] Tästä syystä käyn työssäni läpi myös optimoituja etsausreseptejä kappaleessa 5.3.

Hilan täyttösuhde γ voidaan esittää yhtälön

$$\gamma = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_G} \quad (2.7)$$

mukaisesti ja se vaikuttaa mm. hilan kyt kentäkertoimen arvoon kuvan 2.5 mukaisesti. Täyttösuhde on tärkeä parametri hilaa suunniteltaessa. Suurilla täyttösuhteen arvoilla saavutetaan isompi kyt kentäkerroin, mutta tällöin myös hilan viivanleveys on suuri ja etsattava alue pieni. Pienillä Λ_2 arvoilla etsauksen aspektisuhde on suuri, mikä on puolestaan hankala toteuttaa etsausteknisistä syistä. Suuria γ arvoja ei käytetä, koska kolmannen kertaluokan hila suurella täyttösuhteella vastaa viivanleveydeltään ensimmäisen kertaluokan hilaa pienemmällä täyttösuhteella. On siis suotoisampaa käyttää ensimmäisen kertaluokan hilaa, koska tällöin saavutetaan suurempi kyt kentäkerroin. [15]

Kuvasta 2.5 nähdään myös, miksi toisen kertaluokan laser, jonka $\gamma = 1/2$, ei tule toimimaan. Tämä johtuu siitä, että tällöin laserin sisällä kulkevat aallot ovat vastakkaiseessa vaiheessa ja kumoavat toisensa. Kolmannen kertaluokan hilalle vastaavat arvot ovat $\gamma = 1/3$ ja $\gamma = 2/3$.

3. LITOGRAFIATEKNIIKAT

Tässä kappaleessa esittelen erillaisia litografiatekniikoita sekä tarkastelen käyttämäämme nanopainotekniikkaa, UV-NIL:ä, tarkemmin.

Perinteiset litografiatekniikat voidaan jakaa kahteen luokkaan: optiset ja ei-optiset litografiat. Optisessa litografiassa näytettä joko valotetaan maskin läpi tai näytteelle kirjoitetaan laserilla ilman maskia. Optinen litografia on nopea menetelmä. Resoluution perusrajoituksen asettaa diffraktio ja sitä voidaan kuvata Rayleigh'n kriteerillä

$$\Lambda = k_1 \frac{\lambda}{NA}, \quad (3.1)$$

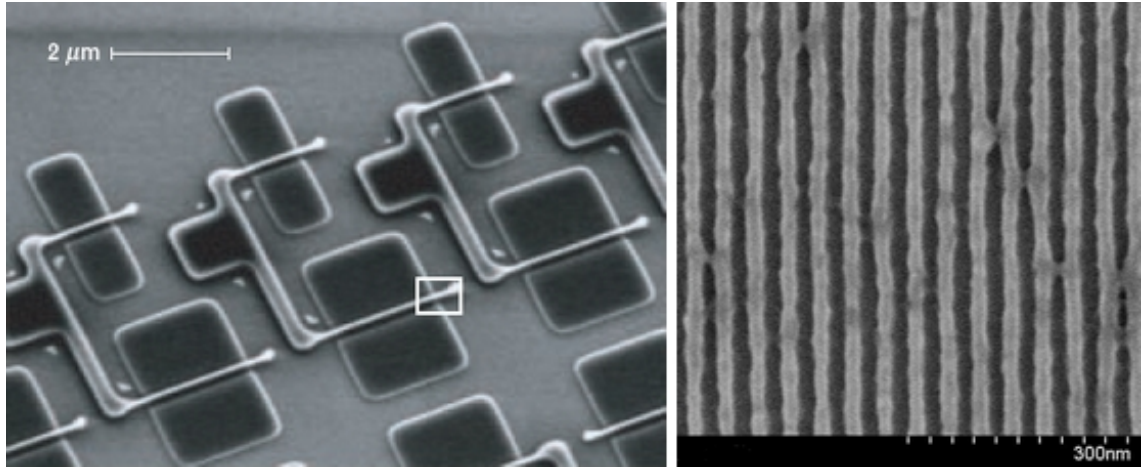
missä Λ kuvaa resoluutiota, λ käytetyn valon aallonpituutta, NA numeerista aperituuria, johon käytetty väliaine vaikuttaa sekä k_1 prosessikohtaista vakiota. Tästä nähdään, että mitä pienempi aallonpituus sekä suurempi numeerinen aperttuuri, sitä parempi resoluutio. [24] Saavutetuista resoluutioista kerron lisää eri tekniikoiden yhteydessä.

Ei-optisissa litografiatekniikoissa kuvio piirretään suoraan näytteeseen tai näytteellä olevalle resistille, josta kuvio siirretään näytteeseen etsaamalla. Ei-optisia litografiatekniikoita käytetään mm. maskien valmistamiseen toisille litografiatekniikoille.

Seuraavaksi esittelen viisi mielestäni tärkeintä perinteistä litografiatekniikkaa nanorakenteiden valmistukseen. Ensimmäiset kolme ovat optisia litografioita ja seuraavat kaksi ei-optisia. Esittelen lyhyesti tekniikoiden toimintaperiaatteen ja saavutetut resoluutiot.

3.1 Syvä ultravioletti -litografia

Syvä ultravioletti -litografiassa (*deep ultraviolet lithography, DUV*) käytetään valon ultraviolettiaallonpituuksia 150 nm ja 250 nm väliltä. Fotoresistillä päällystetyn substraatin pinta valotetaan maskin läpi UV-valolla [25]. Maskin kuvio pienennetään neljäsosaan DUV-tekniikalla, jolloin maskin valmistusvirheet pienentyvät [26]. DUV-litografian resoluutiota rajoittaa Rayleigh'n kriteeri, kaava 3.1 [24]. Parempien resoluutioiden aikaansaamiseksi DUV-litografiassa käytetään tuplavalotus-vaiheesiirto-tekniikkaa. Tällä tekniikalla päästään 25 nm resoluutioihin asti 248 nm aallonpituudella, kuva 3.1, vasemmalla. [27, 28]



Kuva 3.1: Vasemmalla SEM-kuva DUV-litografialla saavutetusta resoluutiosta, 25 nm leveästä transistorin hilasta [27]. Oikealla SEM-kuva EUV-litografialla tehdyistä 22 nm leveistä viivoista 44 nm periodilla [31].

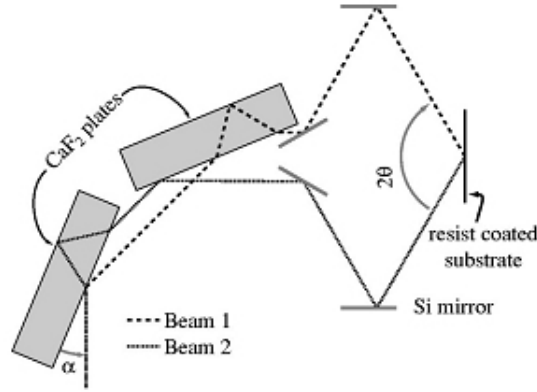
DUV-litografiasta on uudempi ja kehittyneempi versio EUV-litografia (*extreme ultraviolet*). EUV-litografiassa käytetään röntgensäteitä, joiden aallonpituus vaihtelee 40 nm:stä yhteen nanometriin. EUV-litografia vaatii paljon kehitystä, jotta sitä voidaan käyttää massatuotantoon. EUV-litografian ongelmakohtia ovat säteilyn voimakas absorboituminen kaikkiin materiaaleihin, jopa kaasuihin, joten valotus tehdään tyhjiössä. EUV-litografia vaatii myös kymmenen kertaa herkemmän fotoresistin kuin DUV-litografia, koska EUV-valolähteet ovat heikkotehoisia ja 75-90% valosta heijastuu asfäärisistä peileistä. Ongelma EUV-litografiassa on myös laitteiston korkea hinta, se maksaa noin 60 miljoonaa euroa. [29, 30, 31] EUV-litografialla on tehty 22 nm viivoja 44 nm periodilla, kuva 3.1, oikealla. [31]

3.2 Upotuslitografia

Upotuslitografia (*immersion lithography, IL*) on samankaltainen kuin DUV-litografia. Upotuslitografiassa käytetään nestemäisiä väliaineita valotuslinssin ja substraatin välissä. Väliaineen taitekertoimen suuruus vaikuttaa numeeriseen aperttuuriin, joka puolestaan on osatekijänä resoluutiassa kaavan 3.1 mukaan. Numeerinen aperttuuri voidaan kuvata kaavan

$$NA = n \sin \alpha = n \frac{d}{2f} \quad (3.2)$$

mukaisesti, missä n viittaa väliaineen taitekertoimeen, α linssin suurimpaan kulmaan, d linssin halkaisijaan ja f linssin polttoväliin. DUV-litografiassa käytetään väliaineena ilmaa, jolle $n = 1$, joten $NA \leq 1$ aina. Isommille NA arvoille taitekertoimen on oltava yli yhden. Väliaine tarvitsee matalan optisen absorption, sen on oltava yhteensopiva fotoresistin ja linssimateriaalin kanssa sekä tasalaatuinen ja eilikaava. Ultrapuhdas vesi toimii tälläisenä väliaineena ja sille $n \approx 1,47$ 193 nm:n



Kuva 3.2: Interferenssilitografian toimintaperiaate. [33]

aallonpituudella. Tällä menetelmällä on saavutettu 35 nm resoluutio. Eri valon aallonpituudet tarvitsevat erilaiset ympäröivät väliaineet. [32]

3.3 Interferenssilitografia

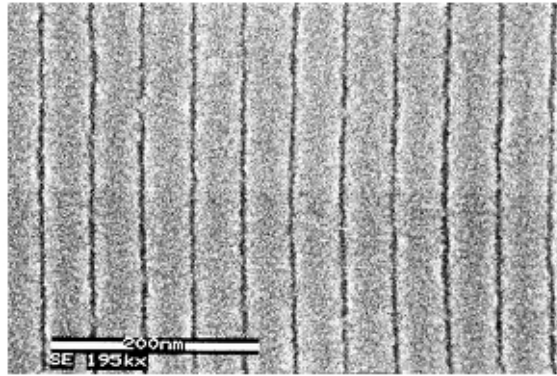
Interferenssilitografiassa (*laser interference lithography, LIL*) lasersäde jaetaan kahdeksi tai useammaksi koherentiksi säteeksi, jotka risteävät aihion pinnalla, katso kuva 3.2. Aihion päälle levitetään valoherkkä resisti, joka kehitetään risteävien säteiden muodostamien seisovien aaltojen avulla. Maskia tai monimutkaisia linsijärjestelmiä ei tarvita. LIL on hyvä tekniikka valmistaa suuren alueen periodisia rakenteita, kuten viivoja tietyllä periodilla Λ_{LIL} . Periodi voidaan määrittää kaavalla

$$\Lambda_{LIL} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \quad (3.3)$$

missä λ on lasersäteiden aallonpituus ja säteiden välinen kulma on 2θ . θ voi vaihdella 5° ja 70° välillä. [33] LIL-tekniikan hyvä puoli on, ettei maskia tarvita. Huono puoli on kuvion muodon rajoittuneisuus. Interferenssilitografiaa käytetään tyypillisesti valmistamaan 3D fotonikiderakenteita ja DFB-rakenteita. [34, 35, 36]

Switkes [33] kertoo artikkelissaan tehneensä 157 nm valotusaallonpituudella noin 45 nm paksuja puolen periodin viivoja.

Parempien resoluutioiden saavuttamiseksi eri tekniikoita voidaan yhdistää. Upotusinterferenssilitografiassa (*laser immersion interference lithography, LIIL*) näytteen päälle levitetään ensin nestettä, jonka päälle asetetaan taitekertoimen n_p omaava prisma. Tämän jälkeen näyte valotetaan LIL-tekniikalla. LIIL-tekniikan periodi saadaan laskettua Λ_{LIL}/n_p . [37, 38] Vuonna 2006 Bloomstein [38] saavutti LIIL-tekniikalla puolen periodin viivanleveydeksi 22 nm käyttämällä 157 nm aallonpituuden valonlähdettä ja prismaa $n_p = 2,09$. Solak [39] teki 12.5 nm leveitä viivoja 25 nm periodilla yhdistämällä interferenssilitografiaan 14,5 nm aallonpituudella emittoivan



Kuva 3.3: EBL-tekniikalla tehtyjä 3–5 nm paksuja viivoja. [41]

EUV-valolähteen.

3.4 Elektronisuihkulitografia

Elektronisuihkulitografia (*electron beam lithography, EBL*) kuuluu ei-optisiin litografiatekniikoihin ja on yksi eniten käytetyistä tekniikoista valmistamaan pienen viivanleveyden kuvioita. Kuten optisessa litografiassa, myös elektronisuihkulitografiassa alustakiekon pinnalle levitetään tiettytyyppinen resisti, jonka yli skannataan halkaisijaltaan pieni, fokusoitu elektronisuihku kirjoittamaan haluttu kuvio. Suihkua liikutetaan magneettikentällä, joita ohjataan tietokoneen avulla. Jotta suihku pysyy terävänä, sitä voidaan liikuttaa vain vähän suhteessa kiekon kokoon. Alueeltaan suuret kuviot saadaan tehtyä liikuttamalla alustakiekon tasoa mekaanisesti. [40, 41]

Kuvio siirretään resististä aihioon etsaamalla. EBL-tekniikalla saadaan aikaan korkean resoluution kuvioita 10–100 keV:lla kiihdytettujen elektronien lyhyen aallonpituuden ansiosta. Vuonna 2000 julkaisemassaan artikkelissaan Vieu [41] esiteli EBL-tekniikalla tehtyjä 3–5 nm paksuja viivoja, kts. kuva 3.3. EBL-tekniikan resoluutiota rajoittavat elektronien sironta resistissä sekä lukuisat poikkeamat sen elektroniopitiikassa. [41]

EBL-laitteisto on sekä kallis että hidas, mutta erittäin tarkka. EBL-tekniikalla on mahdollista kopioida geometrisia kuvioita tietokoneen muistista alustakiekolle. Tarkkuutensa ja kuviorajoittamattomuutensa ansiosta sitä käytetään valmistamaan aihioita muille litografiatekniikoille. [16]

3.5 Ionisuihkulitografia

Kohdistettu ionisuihkulitografia (*focused ionbeam lithography, FIB*) on kovin samankaltainen menetelmä kuin EBL, sillä kummassakaan tekniikassa ei tarvita maskea. Erona ionisuihkulitografian ja elektronisuihkulitografian välillä on se, että FIB-tekniikassa käytetään suurenergisiä ioneja, kuten Ga^+ , elektronien sijaan sekä se, et-

Taulukko 3.1: Yhteenveto eri litografiatekniikoiden resoluutioista. Lopussa litografiatekniikoita yhdistämällä saadut resoluutiot

Litografiatekniikka	Resoluutio	Rajoittava tekijä
DUV	25 nm	Valon aallonpituus
EUV	22 nm	Fotoresisti, absorboituminen
IL	35 nm	Valon aallonpituus väliaineen taitekerroin
LIL	45 nm	Valon aallonpituus
EBL	3–5 nm	Elektronien sironta, poikkeamat elektronioptiikassa
FIB	6–8 nm	Säteen laatu, kirjoitusai- ka sekä säteilytyksen määrä
NIL	2 nm	Leimasin
IL + LIL	22 nm	
LIL + EUV	12,5 nm	

tei FIB-tekniikassa tarvita erillistä resistiä näytteen päälle. Kuviot siis kaiverretaan suoraan näytteeseen ionien avulla. Resoluutiota rajoittavat säteen laatu, kirjoitusai-
ka sekä säteilytyksen määrä. Vuonna 1991 Kubena [44] tiedotti 6–8 nm kuvioden valmistuksesta. [42, 43, 44]

3.6 Nanopainolitografia

Nanopainolitografian (*nanoimprint lithography*, *NIL*) perusidea on painaa leimasin ohuelle, substraatin päällä olevalle polymeerikerrokselle ja kovettaa polymeeri leimasimen muotoja mukaillen. Polymeerejä on kahdenlaisia: toisten ominaisuuksiin vaikutetaan valolla ja toisten lämmöllä. Näistä tulevat NIL-laitteistojen päätyypit: valokovetteinen NIL (photo-curable NIL, P-NIL) sekä lämpökovetteinen NIL (thermal NIL, T-NIL). Valokovetteinen NIL tunnetaan myös ultravioletti NIL:nä (UV-NIL), koska polymeeri kovetetaan UV-valolla. T-NIL -tekniikassa resisti kuumentetaan yli sen lasittumislämpötilan jolloin resististä tulee juoksevaa ja se mukautuu leimasimen muotoihin. Kovetus tapahtuu jäähdyttämällä kiekko lasittumislämpötilan alapuolelle. UV-NIL -prosessissa resisti kovetaan UV-valolla huoneenlämmössä. [23, 45, 46]

Resistimateriaalille on monia vaatimuksia: sen on oltava helposti muotoutuvaa, sillä on oltava alhainen viskositeetti, jotta prosessi olisi tarpeeksi nopea ja kehitetyllä resistillä on oltava hyvät antiadheesio-ominaisuudet, jotta leimasin ei tarttuisi siihen ja rikkoutuisi eikä irrotus olisi vaikeaa. Resistillä on myös oltava hyvä etsausselektiivisyys, jotta resisti toimii etsausmaskina. [45, 46]

Nanopainolitografia on edullinen, massatuotantoon sopiva litografiatekniikka, jolla on mahdollista kuvioda monta näytettä tunnissa. NIL-laitteiston hinta lähtee

100 000 eurosta ja käytössä kuluvat leimasimet ovat halpoja valmistaa uudelleen. NIL-tekniikan resoluutio, esitelty tarkemmin kappaleessa 3.6.2, on parempi kuin muiden litografiatekniikoiden, kuten taulukosta 3.1 selvästi nähdään. [23] Sivulla 18 on kuva NIL-tekniikalla saavutetusta 2 nm resoluutiosta.

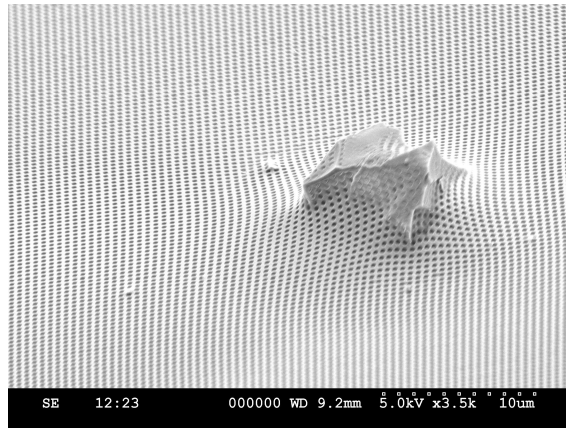
NIL-tekniikan kanssa samantapainen perintenen litografiamenetelmiä on DUV. DUV-tekniikassa käytetään valotusmaskia, kun NIL-tekniikassa käytetään aihioita. Molemmissa tekniikoissa alkuperäinen kuvio valmistetaan jollain toisella litografiatekniikalla ja kuvio kopioidaan näytteeseen. NIL-tekniikka on ylivoimainen DUV-tekniikkaan verrattaessa resoluutionsa puolesta, kuten taulukosta 3.1 nähdään. Jotta DUV-tekniikalla päästään 25 nm resoluutioon, on käytettävä tuplavalotus-vaihesiirto-tekniikkaa, kun taas NIL-tekniikan painovaihe on samanlainen resoluutiosta riippumatta.

Seuraavaksi esittelen kaksi erilaista leimasintyyppiä: kovat ja pehmeät leimasimet. Molempia käytetään UV-NIL -tekniikassa.

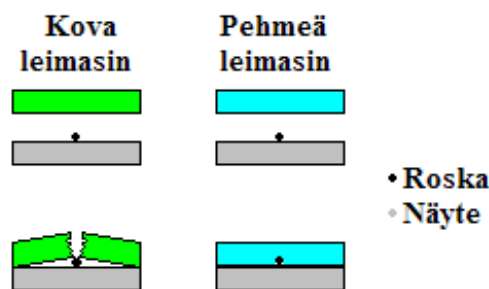
3.6.1 Kova ja pehmeä leimasin

Kovan leimasimen tärkeitä ominaisuuksia ovat kovuus ja matala pintaenergia. Pintaenergian pienentämiseksi kovat leimasimet päällystetään usein antiadheesiokerroksella. Kovan leimasimen pitää myös kestää kemiallista käsittelyä, koska leimasimia puhdistetaan vahvoilla kemikaaleilla. Kovat leimasimet kuviodaan perinteisillä litografiatekniikoilla, kuten FIB-menetelmällä. [47] Kova leimasin on usein piitä, jonka pinnalla on natiivioksidikerros. Tätä materiaaliyhdistelmää käytetään, koska sen ominaisuudet ovat hyvin tunnettuja ja se antaa mahdollisuuden keskittyä tulevaan painokuvioon. Piileimasinta käytetään lämpökovetteisessa nanopainossa. Leimasimen eliniän pidentämiseksi on kehitetty karkaistu leimasin, jossa piirakenteen päälle tehdään karkaistu kuori piikarbidista (SiC), piinitridistä (SiN) tai piikarbonitridistä (SiCN). Karkaistulla kuorella varustettu leimasin ei rikkoudu tai kulu niin helposti kuin tavallinen piileimasin. [48, 49] UV-NIL -tekniikassa käytetty erittäin kova leimasintyyppi on kvartsileimasin, jonka päälle sputteroidaan kerros kuutiollista boorinitridiä (c-BN). Kuutiollisella boorinitridillä päällystetty leimasin ei tarvitse erillistä antiadheesiokerrosta ja sen UV-valon läpäisevyys on 85%. [47] Kovia leimasimia voidaan käyttää myös aihioina pehmeiden leimasimien valmistukseen.

Pehmeä leimasin on polymeeristä tehty kopio aihioista. Jos pehmeä leimasin rikkoutuu, uusi leimasin voidaan tehdä uudestaan helposti, edullisesti ja nopeasti alkuperäisestä aihioista. Aihioden valmistus on taas kallista ja hidasta, koska ne valmistetaan usein elektronisuihkulitografialla. Pehmeät leimasimet valmistetaan kovettamalla nestemäinen esipolymeeri aihion muotoja mukaillen. Tavoitteena on kopioida tarkkoja rakenteita, joissa on pieniä yksityiskohtia. Mitä isompi kokoonpuristumismoduuli ja suurempi leimasinmateriaalin pinnan kovuus, sitä parempi pai-



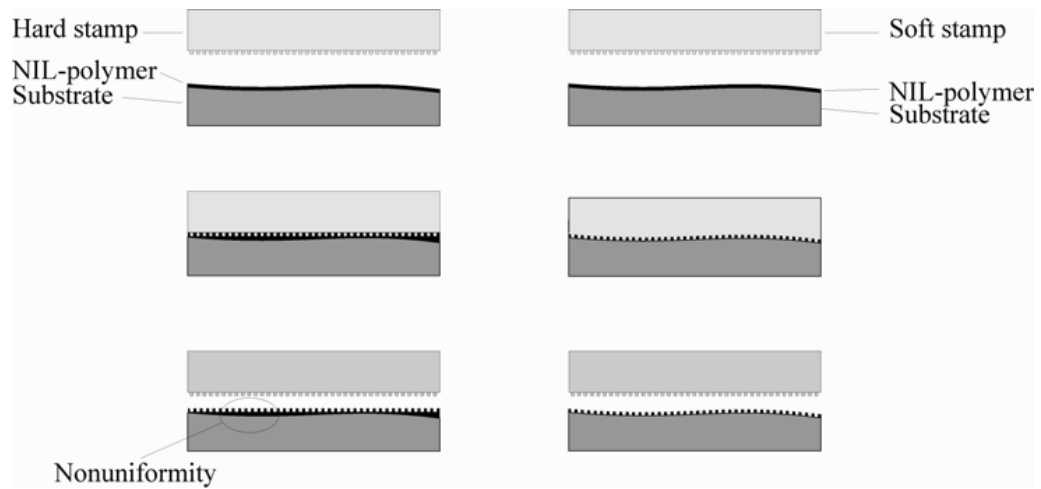
Kuva 3.4: Pehmeä leimasin mukailee roskan muotoja.



Kuva 3.5: Paino kovalla ja pehmeällä leimasimella, kun roska on juuttunut näytteen ja leimasimen väliin. Kova leimasin rikkoutuu, mutta pehmeä leimasin mukautuu ja pysyy ehjänä.

notarkkuus on mahdollista saavuttaa. Liian pehmeillä materiaaleilla ei kuitenkaan pystytä kopioimaan tarkkoja kuvioita kuvioden kaatumisen ja rikkoutumisen takia. Pehmeät leimasimet pystyvät muotoutumaan näytteen pinnan mukaisesti eivätkä hajoa, vaikka roskaa tai epäpuhtauksia jäisi leimasimen ja näytteen väliin, kuva 3.4. [50] Pehmeän leimasimen valmistamisesta kerron lisää sivuilla 33 ja 36.

Roskan jäädessä leimasimen ja näytteen väliin, kova leimasin hajoaa, näyte vahingoittuu tai residuaalikerros vaihtelee. Pehmeä leimasin joustaa ja mukailee roskan muotoja, kuten kuvasta 3.5 nähdään. Monesti roska jää kiinni pehmeään leimasimeen ja täten näyte puhdistuu itsestään irroitusvaiheessa. Pehmeän leimasimen joustaminen lisää leimasimen elinikää, kun vain osa leimasimesta vaurioituu roskasta. Yksi hyvistä puolista pehmeällä leimasimella painamisessa on sen soveltuvuus epätasaisien pintojen kuviointiin. Pehmeä leimasin mukautuu näytteen pinnan epätasaisuuksiin ja tuloksena saadaan tasainen paino tasaisella residuaalikerroksella. Painettaessa kovalla leimasimella epätasaiselle pinnalle saadaan aikaan epätasainen residuaalikerros, kuten kuvassa 3.6 on esitetty. Tasapaksu ja ohut residuaalikerros on tärkeä varsinkin kun kuviot ovat pieniä ja matalia. [51, 52]

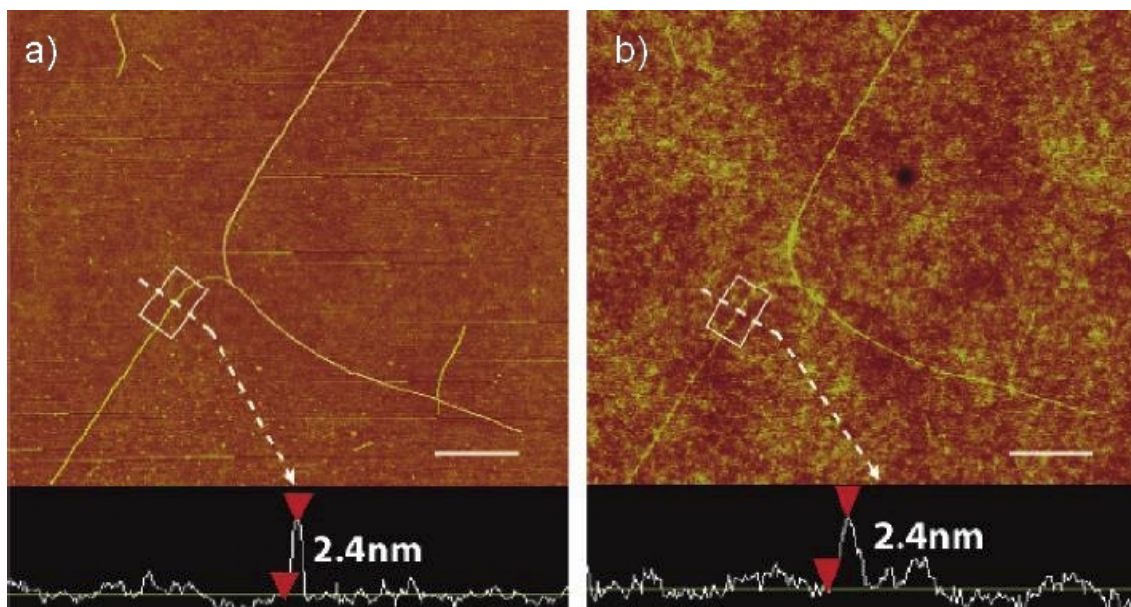


Kuva 3.6: Painaminen kovalla (vasemmalla) ja pehmeällä (oikealla) leimasimella epätasaiselle pinnalle. [51]

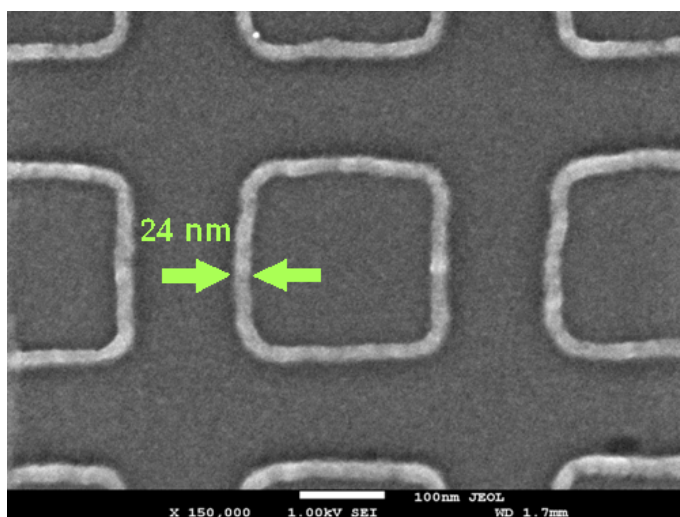
3.6.2 UV-NIL -tekniikan nykytila

Ensimmäisessä NIL-aiheisessa julkaisussa vuonna 1995 Chou [23] esitteli painettuja pisteitä, joiden halkaisija on 25 nm ja periodi 120 nm. Työssä käytettiin lämpökovetteista nanopainolitografiaa. Austin [53] demonstroi UV-NIL -tekniikalla 6 nm viivanleveyden 12 nm periodilla. Pienimmät UV-NIL -tekniikalla kopioidut kuvat ovat 2 nm kokoisia hiilinanoputkiaihioita. Nanoputkien tiheydeksi ilmoitettiin 1–10 putkea / μm^2 . Huomattavaa on, että kuvioita ei etsattu substraattiin. [54] Pienin painettu viivanleveys ORC:llä on 24 nm. Kuvassa 3.8 on SEM-kuva tästä kuviosta. Toisin kuin monissa perinteisissä litografioissa, nanopainotekniikassa käytetyn valon aallonpituus ei vaikuta painon resoluutioon.

Painoalueen koko on yksi merkittävä parametri NIL-painoissa. Joskus kokoa saattaa rajoittaa laajojen aihoiden suuri hinta. Pienimmät painodemonstraatiot on tehty todella pienille, $0,04 \mu\text{m}^2$ kokoisille alueille, joissa puolen periodin viivanleveys on 20 nm. [53] Vuonna 2005 Chang esitteli ison alueen painon, jossa leimasimen ja painetun kiekon halkaisija oli 30,5 cm eli pinta-alaltaan ne olivat 730 cm^2 . Tässä Chang'n esittelemässä ison alueen painossa käytettiin N_2 -kaasua painamaan pehmeä leimasin tasaisesti substraatin pintaan ja kuviona oli $1,6 \mu\text{m}$ paksuja viivoja $3,2 \mu\text{m}$ periodilla, jotka olivat 350 nm syviä. [55]



Kuva 3.7: AFM-kuva hiilinanoputkiaihiosta (a) sekä NIL-tekniikalla painetusta hiilinanoputkesta (b). [54]

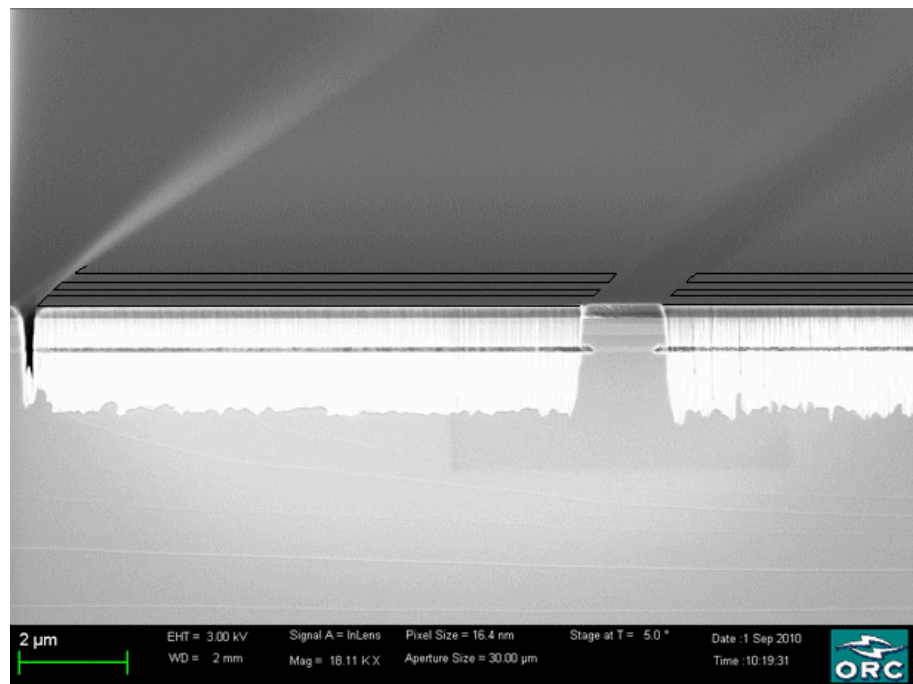


Kuva 3.8: SEM-kuva ORC:llä painetusta pienimmästä viivanleveydestä.

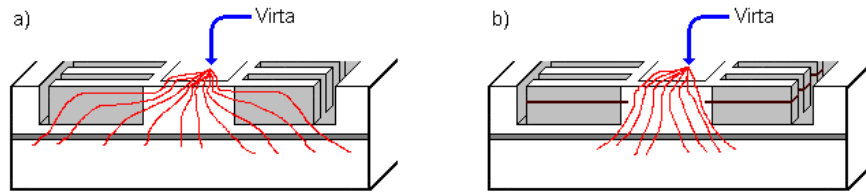
4. OKSIDOINTI

Oksidointi eli hapetus on tehokas keino muodostaa epitaksiaalisen pinnan alle haudattuja Al_2O_3 -kerroksia, jotka toimivat sekä sähköisinä eristeinä että matalan taitekertoimen optisina ohjauskerroksina. Oksidoidun Al_2O_3 -kerroksen taitekerroin on $n = 1,6$, kun taas tavalliselle AlGaAs -kerrokselle $n = 3,0$. [56, 57]

Oksidoitava kerros kasvatetaan puolijohderakenteeseen, jolloin uudelleenkasvatusta ei tarvita. Oksidoitavassa kerroksessa, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, pitää olla korkea alumiinipitoisuus eli $x > 0,5$. Mitä enemmän alumiinia kerroksessa on, sitä nopeammin se oksidoiduu. Oksidoiminen suoritetaan puolijohde-etsauksen jälkeen. Oksidoituminen tapahtuu DFB-näytteessä oksidoitavan kerroksen ja etsatun kohdan rajapinnalla, eli niissä kohdissa jotka on paljastettu hapelle; kuvasta 4.1 nähdään miten harjanne on oksidoitunut vain reunoilta, koska happi pääsi reagoimaan vain niissä kohdissa. Yläpuoliset kerrokset toimivat siis oksidointimaskina. [12, 56, 58]



Kuva 4.1: SEM-kuva oksidoidusta DFB -laser näyteestä. Tumma kerros rakenteessa on oksidikerros. Kuvaan on piirretty hieman DFB-kamphilaa kuvaamaan pintakuviointia, jota ei näy kuvan riittämättömän syvyystarkkuuden takia.



Kuva 4.2: Periaatekuva virran jakautumisesta a) tavallisessa DFB-laserissa ja b) oksidoidussa DFB-laserissa.

Oksidointinopeuteen vaikuttaa rakenteen koostumus (Al-pitoisuus, kerroksen paksuus, viereisten kerrosten Al-pitoisuus), lämpötila, aika sekä prosessikaasun happipitoisuus, jota saadaan märkäoksidoinnin tapauksessa kontrolloitua typpivirtauksen avulla. Oksidointimenetelmiä on siis kahta tyyppiä: kuiva- ja märkäoksidointi. [12, 56, 57]

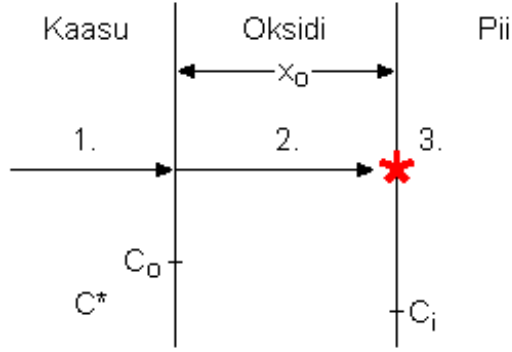
DFB-lasereita oksidoidaan, jotta saataisiin laserin emittoiva moodi paremmin kytkettyä hilaan. Oksidoinnilla saavutetaan myös pienempi vuotovirta DFB-lasereissa. Virta ei siis karkaa koko rakenteeseen, kuten kuvassa 4.2 on esitetty. Oksidointi on itsekohdistuva, koska oksidoituminen tapahtuu vain niistä hilan osista, jotka ovat paljastetut hapelle. Eristeominaisuutensa ansiosta oksidikerros mahdollistaa virran kanavoimisen komponentin läpi. [56, 57] Työssäni tähtään 100 nm oksidisyyvyyteen, jolloin DFB-laserin kammat saadaan oksidoitua läpi sivuttaissuunnassa. Harjanteen leveys (W) on tyypillisesti $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ ja $W \gg \Lambda_1$, joten oksidointisyvyys $\Lambda_1/2$ ei merkittävästi haittaa virran kulkua harjanteen läpi. Oksidointi suoritetaan heti puolijohde-etsauksen jälkeen, jotta natiivioksidiä ei ehdi muodostumaan.

Hapetinaineen tai oksidikerroksen sisältämän metallin diffuusionopeus määrittää oksidoinnin kinetiikan. [59] Oksidoinnin kinetiikka on hyvin erilainen riippuen siitä käytetäänkö hapettimena happea vai vettä. [60]

Seuraavaksi esittelen oksidoinnin yleisen mallin, Dealin ja Groven mallin. Sitä voidaan soveltaa sekä märkä- että kuivaoksidointiin. Tämän jälkeen käyn läpi AlAs:n ja AlGaAs:n kuiva- ja märkäoksidoinnin kemiaa sekä oksidien muodostamistapoja. Käytämme prosessissa märkäoksidointia, joten keskityn siihen enemmän.

4.1 Dealin ja Groven malli

Dealin ja Groven malli kuvaa matemaattisesti oksidikerroksen kasvua materiaalin pinnalla. Sitä käytetään erityisesti analysoimaan piin termistä oksidoitumista puolijohdekomponenttien valmistuksessa. Bruce Deal ja Andrew Grove julkaisivat mallin vuonna 1965. [59] Malli sopii myös muiden materiaalien, kuten AlGaAs:n oksidoimiselle [12]. Käytän työssäni Dealin ja Groven mallin lineaarista approksimaatiota oksidoitumisnopeuden määrittämiseen. Seuraavaksi tarkastelen Dealin ja Groven matemaattista mallia artikkelia [59] mukaillen.



Kuva 4.3: Piin oksidoitumisen kaavakuva.

Kuvassa 4.3 on esitetty yleinen malli piin oksidoitumiselle. Oksidoitumisprosessi voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen, kuten numeroitu kuvassa 4.3.

1. Oksidointikaasun hapetin, konsentraatio C^* , kulkeutuu näytteen pinnalle, jossa se reagoi tai adsorboituu. Hapettimen tasapainokonsentraatio oksidikerroksessa on C_0 .
2. Hapetin kulkeutuu oksidikerroksessa kohti piitä. Piin pinnalla hapettimen konsentraatio on C_i .
3. Hapetin reagoi piipinnan kanssa ja muodostaa uuden kerroksen piidioksidia.

Tarkastellaan vakiotilannetta (*steady state*), jolloin hapettimen vuo, F , on sama jokaisessa kuvan 4.3 kolmessa vaiheessa, $F_1 = F_2 = F_3$. Kohdassa 1 hapettimen vuo kaasusta pinnan läheisyyteen voidaan esittää muodossa

$$F_1 = h(C^* - C_0), \quad (4.1)$$

missä h on kaasufaasin kulkeutumiskerroin, C^* on hapettimen konsentraatio pinnan läheisyydessä kaikkina ajan hetkinä ja C_0 on hapettimen tasapainokonsentraatio oksidikerroksessa. C^* on yhteydessä hapettimen osapaineeseen kaasussa Henryn lain mukaisesti, $C^* = Kp$. Henryn laissa K tarkoittaa tasapainovakiota ja p hapettimen osapainetta kaasussa [61]. Hapettimen vuo oksidikerroksen läpi, kohta 2 kuvassa 4.3, voidaan esittää Fick'n lain mukaisesti vakiotilanteessa

$$F_2 = -D_{eff} \frac{C_0 - C_i}{x_0}, \quad (4.2)$$

missä D_{eff} on oksidikerroksen efektiivinen diffuusiokerroin, C_i on hapettimen konsentraatio lähellä oksidi-pii -rajapintaa ja x_0 on oksidikerroksen kokonaispaksuus.

Oksidoitumisreaktiota vastaava vuo, kohdassa 3 kuvassa 4.3,

$$F_3 = -kC_1, \quad (4.3)$$

missä k on oksidi-pii -rajapintaan liittyvä nopeusvakio. [59]

Vakiotilanteessa voidaan merkitä $F_1 = F_2$ ja $F_2 = F_3$. Ratkaisemalla C_i ja C_0 näistä yhtälöistä ja käyttämällä diffuusiorajoitettua ehtoa, jossa diffuusio tulee erittäin vähäiseksi suhteessa pintojen nopeusvakioihin h ja k , jolloin $C_i \rightarrow 0$ ja $C_0 \rightarrow C^*$, saadaan ratkaistua vuo $F = F_1 = F_2 = F_3$.

$$F = \frac{kC^*}{1 + k/h + kx_0/D_{eff}}. \quad (4.4)$$

Jakamalla vuo oksidikerroksen tilavuusyksikön hapetinmolekyylien määrällä N_1 , saadaan oksidikerroksen kasvunopeus esitettyä differentiaaliyhtälönä

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{kC^*/N_1}{1 + k/h + kx_0/D_{eff}}. \quad (4.5)$$

Oksidikerroksen ajatellaan koostuvan kahdesta osasta: alkuperäisestä oksidikerroksesta, x_i , joka on muodostunut ennen varsinaista oksidointia, sekä oksidoinnin aikana kasvaneesta oksidikerroksesta. Kerroksen x_i paksuus saadaan arvioitua ekstrapoloimalla mittausdata ajanhetkeen $t = 0$. Alkuperäisen oksidikerroksen paksuutta tarkastelen lisää märkä- ja kuivaoksidoinnin yhteydessä. Differentiaaliyhtälön alkuehdoksi asetetaan

$$x_0 = x_i \quad \text{kun } t = 0. \quad (4.6)$$

Differentiaaliyhtälön 4.5 ratkaisuksi alkuehdolla 4.6 saadaan

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau), \quad (4.7)$$

missä

$$A = 2D_{eff}(1/k + 1/h) \quad (4.8)$$

$$B = 2D_{eff}C^*/N_1 \quad (4.9)$$

ja

$$\tau = (x_i^2 + Ax_i)/B. \quad (4.10)$$

A , B ja τ ovat fysikaaliskemiallisia vakioita tietylle lämpötilalle ja materiaalille. τ kuvaa aikakoordinaatin siirtoa siten, että se huomioi alkuperäisen oksidikerroksen olemassaolon. B on nimeltään parabolinen nopeusvakio ja suhde B/A lineaarinen nopeusvakio. [59]

Taulukko 4.1: A ja B arvoja märkäoksidoinnille. [59, 62]

Materiaali	Lämpötila ($^{\circ}C$)	A (μm)	B ($\mu m^2/min$)
AlInAs	470	14,39	0,78
AlInAs	480	12,52	0,85
AlInAs	490	5,65	0,76
Si	920	0,50	0,203
Si	1200	0,05	0,720

Ajallisesti, ja myös määrällisesti, pitkien oksidointien kanssa oksidointikerroksen paksuus voidaan arvioida olevan kaavan

$$x_0 \approx \sqrt{Bt} \quad (4.11)$$

mukainen, jolloin reaktio on ns. diffuusiorajoitettu. Lyhyiden oksidointien kanssa paksuuden voi arvioida kaavalla

$$x_0 \approx \frac{B}{A}(t + \tau), \quad (4.12)$$

jolloin oksidoitumisreaktion sanotaan olevan reaktionopeusrajoitettu. Artikkelin [62] perusteella mitä matalampi lämpötila on, sitä kauemmin oksidointi on lineaarista ajan suhteen. Oksidoinnin lineaarisuutta ajan suhteen voidaan arvioida vakioiden A ja B avulla. Märkäoksidointi on lyhyt eli lineaarista ajan suhteen, kun $t < A^2/4B$. Oksidointi on pitkä, kun $t > A^2/4B$. [12, 56, 59, 62] Lyhyet oksidoinnit kestävät usein kymmeniä minuutteja ja pitkät jopa tunteja.

Oksidointinopeus vaikuttaa myös siihen onko oksidointi reaktionopeus- vai diffuusiorajoitettu. Jos nopeus on alle $0,2 \mu m/min$, oksidointi on reaktionopeusrajoitettu, kun taas yli $1,3 \mu m/min$ nopeus on diffuusiorajoitettu pidemmällä ajoilla. Oksidointinopeuden ollessa jotain tältä väliltä, reaktio on sekä reaktionopeus- että diffuusiorajoitettu. [12]

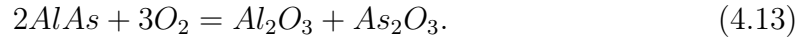
Oksidoitaessa kymmeniä tai satoja nanometrejä on suotavinta toimia lineaarisella alueella, jolloin oksidointi on kontrolloitua ja melko nopeaa. Suotuisat olosuhteet lineaariselle oksidoinnille riippuvat sekä näytteen lämpötilasta että alumiinipitoisuudesta. [12]

Dealin ja Groven malli olettaa, että oksidoitumisreaktiota rajoittaa vain hapettimen konsentraatio oksidi-pii -rajapinnalla. Tämä sulkee pois kasvupaikkojen konsentraation vaikutuksen oksidoitumisprosessiin. Dimitrijevi [60] laajensi ryhmänsä kanssa Dealin ja Groven klassista mallia ottamaan huomioon mm. kasvupaikkojen konsentraation sekä niiden generaation ja degeneraation oksidibulkissa. Näillä on merkitystä kuitenkin vain erittäin ohuissa, alle 20 nm paksuissa oksidikerroksissa. [60] Tähtään työssäni 100 nm paksuisiin oksidikerroksiin, joten jätän tämän laajen-

nuksen huomioimatta.

4.2 Kuivaoksidointi

Kuivaoksidointi tapahtuu happirikkaassa ympäristössä ja korkeassa lämpötilassa. Molekyylaarinen O_2 toimii hapettimena. AlAs:n, samoin kuten GaAs:n, kuivaoksidointi voidaan esittää muodossa



[12, 59]

Kuivaoksidoinnilla on mahdollista tehdä kestävä pintaoksidi. Prosessi tapahtuu nopealla lämpökäsittelyllä (*RTA, rapid thermal anneal*) hapekkaassa ympäristössä ja korkeassa lämpötilassa, $\geq 500^\circ C$. Tämä nk. RTA-oksidi eroaa tavallisesta vesihöyryllä tehdystä oksidista siten, että se estää AlGaAs:n huoneenlämmössä tapahtuvaa degradaatiolta ja estää märkäoksidoitumisen, joten sitä voidaan käyttää oksidointimaskina. [56]

Lyhyissä kuivaoksidoinneissa on huomioitava oksidoinnin alussa tapahtuva nopea oksidoituminen, jonka jälkeen oksidoituminen vasta noudattaa kaavan 4.12 lineaarista aproksimaatiota. Tämä viittaa siihen, että joko oksidoitavassa näytteessä on jo valmiiksi kerros oksidia ennen prosessin aloittamista tai erilainen oksidoitumismekanismi hallitsee oksidoitumista kerroksilla, joissa $x_0 < 30$ nm. Alkuperäistä oksidikerrosta ei kuitenkaan havaittu muilla kokeellisilla menetelmillä. Alkuperäistä oksidikerrosta ei myöskään huomattu märkäoksidoinnilla samanlainen näyte. Nopea alkuoksidoituminen johtuu todennäköisesti hapettimen ionisuudesta. Nopeaa alkuoksidoitumista tapahtuu kunnes avaruusvarausalueen pituus on pienempi kuin oksidikerroksen suuruus. Avaruusvarausalueen pituutta voidaan arvioida Debye-pituudella, joka on noin 15 nm $1000^\circ C$:ssa. Sähköisten kenttien vaikutus kuivaoksidointiin viittaa siihen, että hapettimena toimii ns. superoksidi-ioni O_2^- . [59]

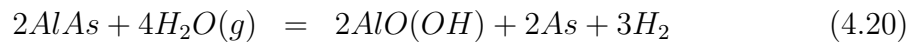
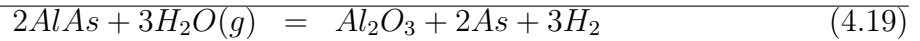
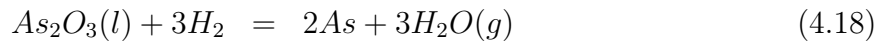
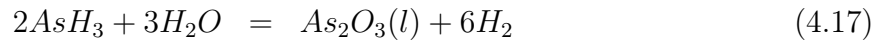
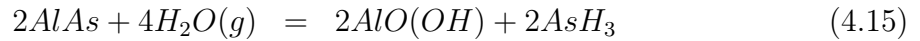
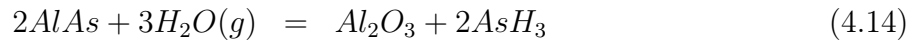
4.3 Märkäoksidointi

Ilmakehän happi aiheuttaa korkean alumiinipitoisuuden omaavien näytteiden hidasta oksidoitumista. Ilmakehän vaikutuksesta, esimerkiksi hydrolysaatiossa, syntyneet oksidit ovat vahingollisia näytteille, kun taas märkäoksidoinnilla nopeasti aikaansaadut oksidikerrokset ovat hyvälaatuisia ja niitä voidaan käyttää maskeina ja komponentin passivointiin. Ensimmäiset märkäoksidoinnit AlGaAs:lle raportoi Dallesasse et al. vuonna 1990. [63, 64]

Hapettimena märkäoksidoinnissa toimii vesihöyry. Oksidointikaasuna käytetään usein vesihöyryllä kyllästettyä reagoimatonta kaasua, kuten typpeä, tai argonia.

Typpi kuplitetaan noin 90 asteisen veden läpi, jolloin kaasusta tulee ns. märkää. Kaasuvirtauksen stabilointi on erittäin tärkeää, koska muuttamalla virtausta saadaan muutettua veden lämpötilaa, joka vaikuttaa höyryn osapaineeseen, joka puolestaan vaikuttaa suoraan oksidotumisreaktioon. [12, 56, 57, 65]

Märkäoksidoinnin kemialliset reaktiot on esitetty seuraavissa kaavoissa. Reaktio alkaa veden dissosioivalla adsorboitumisella AlAs:iin muodostaen Al-O, Al-OH ja As-H sidoksia, kaavat 4.14 ja 4.15. Molemmissa reaktioissa saadaan lopputuotteiden, Al_2O_3 ja $\text{AlO}(\text{OH})$, lisäksi sivutuotteeksi arsiinia, AsH_3 :a. Arsiini hajoaa arseeniksi ja vedyksi kahdella tavalla: joko suoraan reaktion 4.16 kautta tai reaktioiden 4.17 ja 4.18 kautta. Lopulliset reaktiot on esitetty kaavoissa 4.19 ja 4.20.

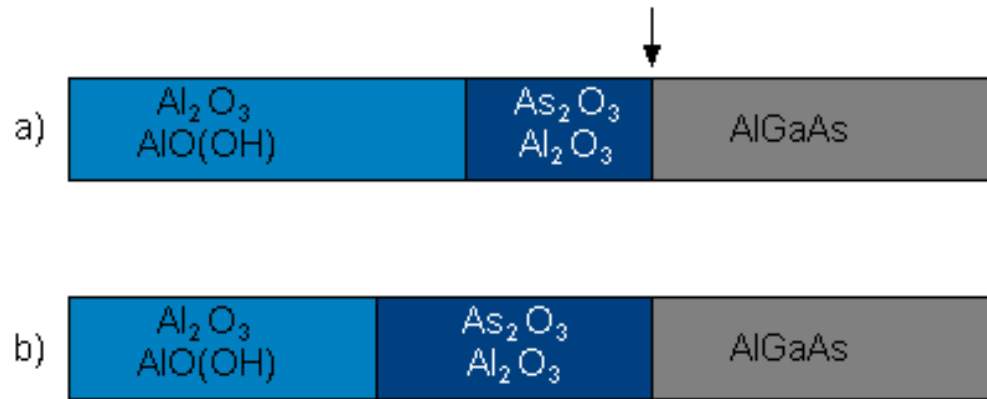


Vastaavanlaiset reaktiot voidaan johtaa GaAs:lle. AlGaAs-yhdisteen oksidoitumisreaktiot saadaan näiden kahden summana, koska AlGaAs:ia voidaan pitää GaAs:n ja AlAs:n yhdistelmänä. [12]

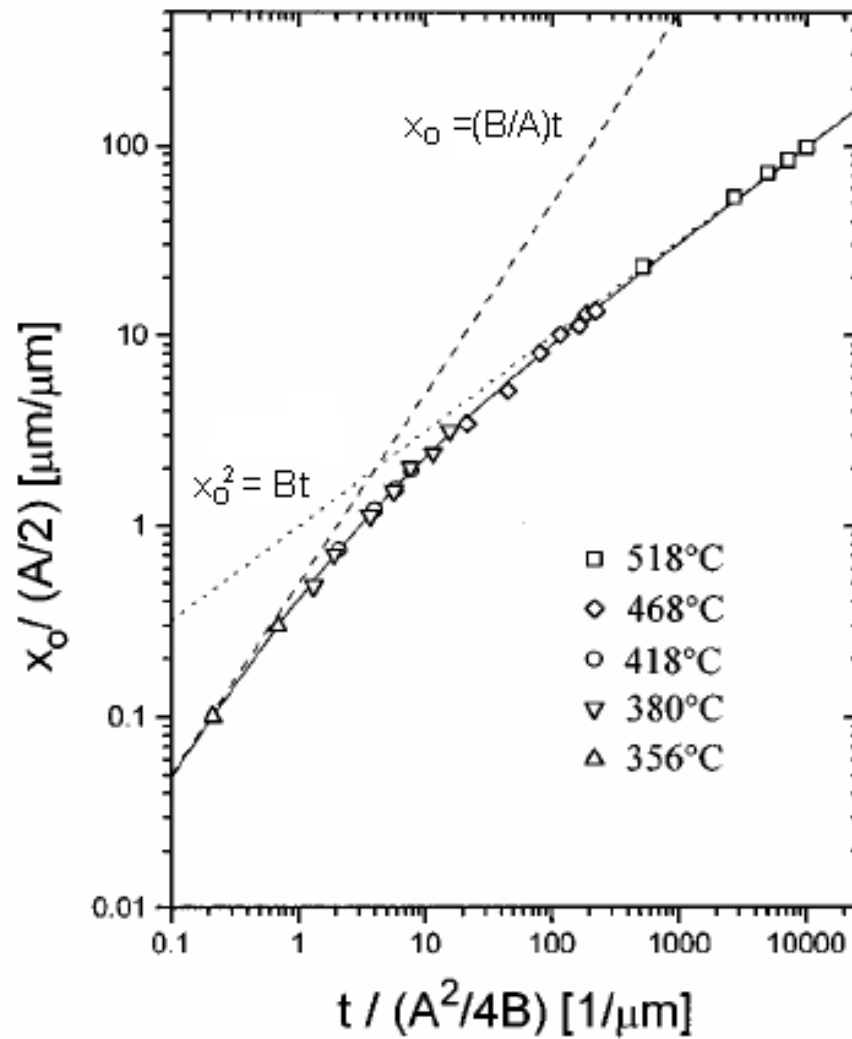
Oksidoinnin linearisuus riippuu As_2O_3 muodostumisesta suhteessa sen hajoamiseen arseeniksi (reaktiot 4.17 ja 4.18) ja arseenin poistumisesta oksidikerroksesta. Arseenin hävittyä oksidikerroksesta jäljelle jää huokoinen AlO_xH_y kerros. Kun arseenioksidi muuttuu nopeasti arseeniksi, on reaktio lineaarista ajan suhteen. Tällöin oksidirintaman rajapinnan paksuus ei vaihtelee oksidirajapinnan liikkuessa syvemmälle kerrokseen, kuva 4.4 (a). Oksidointi on parabolista ajan suhteen, kun arseenioksidia muodostuu nopeammin kuin mitä se hajoaa arseeniksi. Tällöin oksidirintaman rajapinta muuttuu paksummaksi oksidoinnin edetessä, kuva 4.4 (b). [12, 58]

Kuvasta 4.5 nähdään hyvin miten reaktionopeusrajoitettu oksidoituminen vaihtuu diffuusiorajoitetuksi oksidoitumiseksi. Tarkkaa raja-arvoa ei reaktionopeus- ja diffuusiorajoitetulle oksidoinnille voida sanoa, kuten kuvasta 4.5 huomataan. Lineaarisen oksidoinnin aikaraja $t < A^2/4B$ toteutuu hyvin kuvassa 4.5; kohdassa $t = A^2/4B$ datapisteiden arvot eroavat lineaarisesta approksimaatiosta noin 0,1 yksikköä ja pienemmillä t:n arvoilla vielä vähemmän.

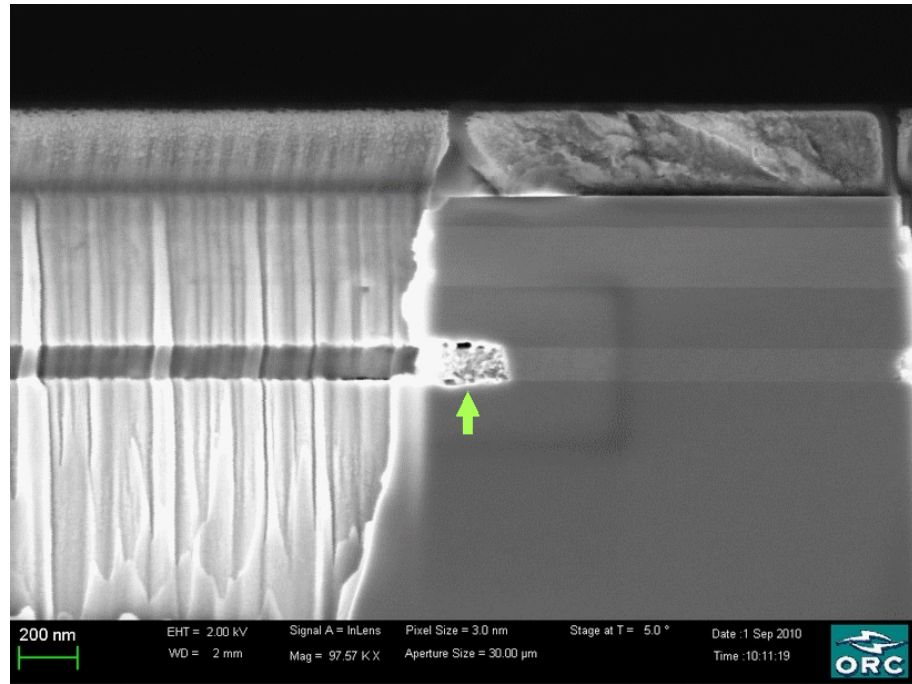
Märkäoksidoinnissa ei tarvitse ottaa huomioon alun nopeaa oksidoitumista, koska hapettimena toimiva vesihöyry ei ole ionista. Tästä johtuen märkäoksidoinnin Debye-pituus on 0,6 nm:n luokkaa 1000 °C:ssa. [59]



Kuva 4.4: a) Oksidoituminen on lineaarista ajan suhteen ja oksidirintaman rajapinnan (tumman sininen kerros) paksuus pysyy vakiona. b) Oksidoituminen parabolista ajan suhteen ja oksidirintaman paksuus kasvaa. [12]



Kuva 4.5: AlAs märkäoksidointi. [12, 66]



Kuva 4.6: Oksidoitu AlInAs-kerros DFB-näytteessä. Nuoli osoittaa harjanteesta oksidoitunutta osaa.

Oksidoitavan kerroksen paksuus vaikuttaa oksidointinopeuteen. Yli 80 nm paksuilla kerroksilla oksidointinopeus on vakio, kun taas ohuimmat kerrokset oksidoituvat hitaammin. Ohuilla kerroksilla (< 80 nm) on myös huomattavissa reaktionopeusrajoitettua oksidoitumista, mikä viittaa siihen ettei hapettimen väheneminen ole syynä hitaampaan oksidoitumiseen. Ohuiden kerrosten kanssa lyhyissä oksidoinneissa voidaan siis käyttää ajan suhteen lineaarista approksimaatiota. [12, 57]

Märkäoksidoinnilla aikaansaadussa AlAs:n oksidikerroksessa tapahtuu tilavuuden kutistumista arseenikadon takia, jolloin oksidikerros koostuu pääasiassa Al_2O_3 :sta. Kutistumista voidaan kontrolloida ja vähentää käyttämällä AlGaAs:ia AlAs:n sijaan. AlGaAs:n oksidoinnissa muodostuu myös galliumin oksideja oksidikerrokseen ja Ga-O -sidos on pidempi kuin Al-O -sidos, jolloin arseenikato ei ole niin merkittävässä roolissa. AlAs:n on mitattu kutistuvan noin 13% oksidoinnissa, kun taas $\text{Al}_{0,98}\text{Ga}_{0,02}\text{As}$ kutistuu vain 6,7%. Oksidierroksen kutistuminen aiheuttaa huokoisuutta, joka nähdään myös InP-pohjaisessa DFB-rakenteessa kuvassa 4.6 vihreän nuolen osoittamassa kerroksessa. [12, 56, 57] Tulevaisuudessa voitaisiin kokeilla ohuempia oksidikerroksia nykyisten 100 nm paksujen kerrosten sijaan. Ohuimmat kerrokset yhdistettynä ensimmäisen kertaluokan DFB-hilaan ja tätä kautta kapeampiin viivanleveyksiin vähentäisivät oksidoidun kerroksen kokoa merkittävästi. Tällöin kutistumista ja huokoisuutta olisi vähemmän ja kerroksen laatu paranisi.

Yksi oksidoinnin ongelmista on ollut oksidi-puolijohde -rajapinnan huono laatu. Kuvasta 4.6 huomataan rajapinnan epätasaisuus. Rajapinta on usein huokoinen tai

Taulukko 4.2: InAlAs:n B/A ja $A^2/4B$ arvoja märkäoksidoinnille. [62]

Lämpötila ($^{\circ}C$)	B/A (nm/min)	$A^2/4B$ (min)	B/A * $A^2/4B$ (nm)
470	54,20	66,4	3600
480	67,89	46,1	3130
490	134,51	10,5	1410

epävakaa. Huokoiset oksidit ovat tyypillisiä reaktionopeusrajoitetuille oksidoinneille, kun taas diffuusionrajoitetussa oksidoinnissa muodostuu tiiviitä oksideja, kuten SiO_2 . Epävakautta taas aiheuttaa lämpökäsittely korkeassa lämpötilassa, jolloin tapahtuu paksujen oksidikerrosten irtoamista. Puolijohdekomponenteissa käytetään myös kerroksen läpi oksidointia, jolloin komponentin hajoaminen heikosta oksidi-puolijohde-rajapinnasta on todellinen ongelma. [12, 56, 64]

Parantaaksemme oksidikerroksen laatua, haluaisimme reaktion olevan diffuusionrajoitettu. Vaihtoehtoja, joilla oksidoitumisprosessiin voidaan vaikuttaa käytettävissä olevalla laitteistolla ovat: lämpötila, typen määrä sekä alumiinipitoisuus. Lämpötilan nostamisella oksidointinopeus kasvaa ja samalla oksidoituminen on reaktionopeusrajoitettu vähemmän aikaa. Nopeuden kasvaessa suureksi (yli $1,3 \mu\text{m}/\text{min}$ kuten aiemmin mainittu) on 100 nm oksidikerroksen paksuutta vaikea kontrolloida oksidointiajan ollessa vain sekunteja. Laskemalla lämpötilaa oksidointinopeus hidastuu ja oksidointi vie enemmän aikaa. Taulukossa 4.2 on esitetty reaktionopeusrajoitetun oksidoinnin nopeuksia eri lämpötiloille sekä yläarvo ajalle, jolloinka oksidointi on reaktionopeusrajoitettua ($t < A^2/4B$). Viimeisenä sarakkeena taulukossa on esitetty oksidointisyvyys kertomalla nopeus ajan yläarvolla. Tästä nähdään että lämpötilan laskiessa reaktionopeusrajoitetun oksidoinnin oksidointisyvyys kasvaa ja on paljon suurempi kuin tähtäämämme 100 nm oksidointisyvyys. Typen vuon muuttamisella ei myöskään saavuteta toivottua tulosta, koska vähentämällä typpeä oksidointinopeus hidastuu ja lisäämällä typpeä oksidointinopeus saturoituu lämpötilalle ominaiseen nopeuteen [57]. Alumiinipitoisuutta kasvattamalla oksidikerroksesta tulee huokoisempaa ja vähentämällä oksidointinopeus hidastuu [57]. Reaktiotyyppin vaihtumista reaktionopeusrajoitetusta diffuusionopeusrajoitettuun on vaikea huomata lyhyillä oksidikerroksilla, koska parabolia voidaan arvioida suoraksi lyhyillä ajoilla ja oksidointisyvyyksillä [12].

5. DFB-LASERDIODIN VALMISTUSMENETELMÄT

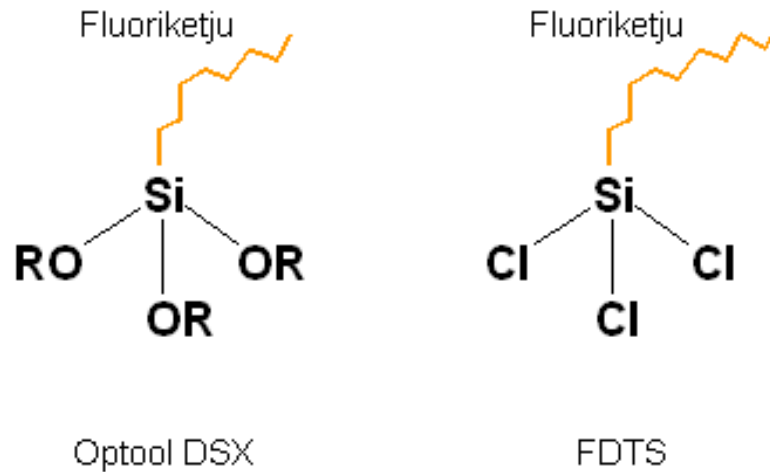
Tässä kappaleessa tarkastelen tarkemmin ORC:lla käytössä olevaa DFB-laserdiodin valmistusmenetelmiä. DFB-laserdiodin prosessointi aloitetaan kasvattamalla näytteelle vaihtoehtoisesti 300 nm piinitridiä (SiN_x) tai 200 nm piidioksidia (SiO_2) plasma-aktivoidulla kemiallisella kaasufaasidepositiolla (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD*). Seuraavaksi näytteelle höyrystetään 10 nm - 15 nm kromikerros elektronisuihkuhöyrystimellä (Instrumentti Mattila). SiN_x tai SiO_2 sekä kromi toimivat etsausmaskeina tulevissa etsauksissa. Näiden päälle levitetään UV-kovetteinen resisti, johon haluttu kuvio painetaan. Ennen kuvion painamista, valmistetaan leimasin. Seuraavaksi kerron lisää aihion pinnoittamisesta, UV-NIL -leimasimesta ja sen valmistamisesta. Toisena käyn läpi saavuttamiamme etsaustuloksia. Kolmantena keskityn tekemiini oksidointitesteihin. Viimeisenä kerron lyhyesti miten näytteen prosessointia jatketaan oksidoinnin jälkeen.

5.1 UV-NIL -leimasin

ORC:ssa on käytössä pehmeän leimasimen UV-NIL (*soft stamp UV-NIL*) -tekniikka. Käyttämämme aihiot pinnoitetaan antiadheesioaineella ennen leimasimen tekoa irroituksen helpottamiseksi. Antiadheesioaineena käytämme FDTS:ia (*perfluorodekyyli-atrikloorisilaani*) ja Optoolia (Optool DSX, Daikin Industries). Leimasimen perusrakenne koostuu paksusta lasilevystä, pehmeästä polymeeripatjasta, ohuesta lasilevystä ja ohuesta polymeerikerroksesta eli leimasinmateriaalista, kuva 5.1. Paksu lasilevy helpottaa leimasimen käsittelyä, patja mahdollistaa näytteen pinnan muotoihin mukautumisen, ohut lasilevy estää leimasinkuvion sivuttaissuuntaista venymistä ja ohut polymeerikerros kopioi kuvion sekä on tarpeeksi jäykkä painoku-



Kuva 5.1: Käyttämämme leimasimen perusrakenne. h-PDMS -leimasinmateriaalin paksuus on 5,5 μm tai 30 μm valmistustavasta riippuen. h-PDMS:n tilalla käytetään myös OrmoStampia.



Kuva 5.2: Optool DSX ja FDTS molekyylikaavat.

vion laadun takaamiseksi [67, 68]. Leimasimen kokonaispaksuus vaihtelee 2,5 mm:n ja 3,5 mm:n välillä riippuen patjan valmistustavasta. Leimasimen valmistukseen kuuluu aikaa muutama tunti tai kauemmin riippuen tehdäänkö PDMS- vai OrmoStamp-leimasin.

5.1.1 Pinnoitus ja antiadheesio

Aihiot pinnoitetaan Optoolilla tai FDTS:llä ennen leimasimen tekoa, jotta kovetunut OrmoStamp- tai PDMS-kerros olisi helpompi irroittaa aihioista. Pinnoituskerros estää myös lian tarttumista aihion pinnalle. OrmoStampista kerron lisää kappaleessa 5.1.3 ja PDMS:stä kappaleessa 5.1.2. Seuraavaksi lisää käyttämistämme pinnoiteaineista.

Optool-pinnoite on fluoripitoinen yhdiste, jonka perusosana toimii piiatomi. Optool-pinnoitteen molekyylikaava on esitetty kuvassa 5.2. 0,3 m-% Optool-pinnoiteaine levitetään pyöritystekniikalla O_2 -aktivoidun aihion päälle. Pinnoitettu aihio jätetään 60 °C lämpötilaan vähintään tunniksi, jonka aikana pinnoiteaine kiinnittyy aihion pintaan happisiltojen avulla [69]. Tällöin fluoripäät osoittavat pois päin pinnasta. Ylimääräinen ja kiinnittymätön aine huuhdellaan pois aihion pinnalta perfluorohexaanilla. Pinnoitettu aihio on valmis käyttöön seuraavana päivänä. Aihiota ei tarvitse pinnoittaa jokaisen käyttökerran jälkeen uudestaan.

Optool-pinnoitteen kanssa käytetään aihion happiplasma-aktivaatiota parantamaan pinnan adheesio-ominaisuuksia. Plasma-aktivaatio poistaa pinnan epäpuhtauksia, karhentaa sidospintaa sekä tekee pinnan kemialliset ryhmät reaktiivisiksi. Plasma-aktivaatiolla saadaan muutettua pinta hydrofobisesta hydrofiiliseksi, jolloin pinnan OH-ryhmien määrä kasvaa. [70, 71, 72]

FDTS on myös fluoripitoinen yhdiste, jonka perusosana on piiatomi. Toisin kuten

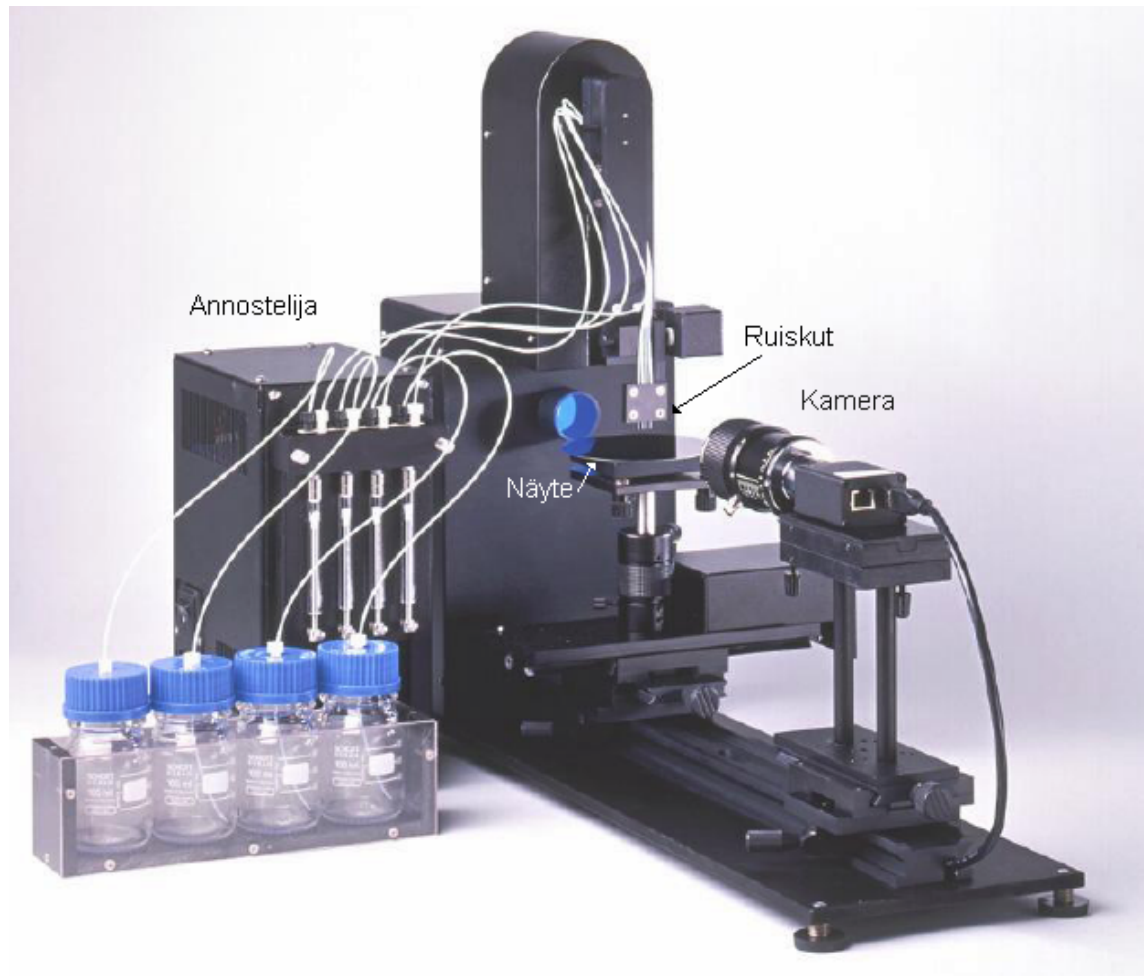
Optool, FDTS-molekyylin pää sisältää klooriatomeja, (kuva 5.2). FDTS-molekyyli kiinnittyy pinnoitettavan aineen pintaan tämän klooriatomin avulla, tuottaen suolahappoa (HCl) sivutuotteena [73]. FDTS-pinnoitus tehdään höyrystämällä. Muutama tippa nestemäistä FDTS:ää kaadetaan avoimeen astian pinnoitettavan aihion viereen ja suljetaan astia osittain. Astia asetetaan tyhjiökammioon ja annetaan sen olla siellä kunnes FDTS on höyrystynyt ja tarttunut aihion pintaan. Tämä kestää noin 15 minuuttia. Höyrystyksen jälkeen pinnoitekalvon onnistumista voidaan testata vesihuuhTELulla. Neljä tippaa FDTS:ää riittää pinnoittamaan halkaisijaltaan 2" kokoisen kiekon.

Kontaktikulma θ_k on pinnan vettymistä kuvaava suure, joka voidaan mitata. Kontaktikulma määritetään geometrisesti piirtämällä tangetti nestepisaran siihen kohtaan, jossa on kaikkien kolmen ympäröivän faasin yhtymäkohta (kuva 5.4, kohta a). Pienet θ_k arvot viittaavat nesteen leviämiseen, tai vettymiseen, kun taas suuret kontaktikulman arvot osoittavat vettymättömyyttä. Kontaktikulmien avulla saadaan tietoa pinnan adheesio-ominaisuuksista. Esimerkiksi pinnan vapaa energia määritetään kontaktikulmien avulla. Hydrofobisen pinnan kontaktikulma on yli 90° , kun taas hydrofiilisen pinnan kontaktikulma on alle 90° . Tästä voidaan päätellä: mitä suurempi kontaktikulma, sitä parempi antiadheesiopinnoite. [72, 74]

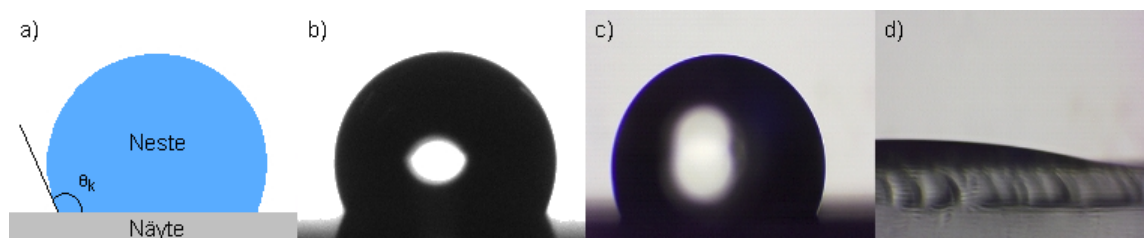
Kontaktikulmat mitattiin KSV Instrumentsin CAM200-kontaktikulmamittalaitteella (kuva 5.3). Kuvaan on merkitty laitteen tärkeimmät osat: kamera, annostelija ja ruiskut. Ruiskuja on neljä kappaletta, jokaiselle käytössä olevalle nesteelle omansa. Näyte asetetaan ruiskujen alle mekaanisesti liikkuvalla tasolla. Mittauksissa käytetään yhtä ainetta kerrallaan. Annostelija työntää nestettä pullosta ruiskuun ennalta määrätyn määrän. Mittauksissani käytin $2 \mu\text{l}$ nestepisaraa. Nestepisara ei tipu ruiskusta vaan ruisku lasketaan lähelle näytteen pintaa siten, että pisara siirtyy näytteen pinnalle. Ultranopea kamera ottaa kuvia pisaran muodosta tietyin väliajoin. Kameralla saadaan jopa 100 kuvaa sekunnissa. Tätä ominaisuutta tarvitaan mittaustaessa vettyviä pintoja, jolloin pisaran muoto muuttuu nopeasti sen imeytyessä näytteeseen. Mittausdata analysoidaan kontaktikulmamittalaitteen käyttöliittymässä CAM200-työkalulla. Ohjelma tunnistaa pisaran muodon, josta se laskee pisaran tilavuuden sekä kontaktikulman kiinteän näytteeseen. [74]

Optool-pinnoitella päällystetyn piikiekon kontaktikulma mitattiin veden, etyleeniglycolin ja di-odometaanin kanssa. Optool-pinnoitetun piikiekon kontaktikulma veden kanssa on 119° , joka on lähellä kirjallisuudesta löytynyttä arvoa 112° [76]. FDTS:ää käytettäessä kulma on 114° ja ilman pinnoitusta 26° [75].

Pinnan vapaa energia eli pintajännitys karakterisoi kiinteän pinnan termodynaamiikkaa. Pintajännitys määrittää kiinteän aineen karakteristisia piirteitä lukuarvolla. [74, 77, 72] Pintaenergia voidaan laskea kontaktikulmien avulla. Laskuissa käytettiin harmonisen keskiarvon menetelmää eli Wu-menetelmällä, jota myös Rytkönen



Kuva 5.3: KSV Instrumentsin CAM200-kontaktikulmamittalaite [74].



Kuva 5.4: a) Periaatekuva kontaktikulman määrittämisestä. b) Vesipisara Optool-pinnoitetulla piikiekolla. c) Vesipisara FDTS-pinnoitetulla piikiekolla ja d) pinnoittamattomalla piikiekolla [75].

Taulukko 5.1: Pinnoitteiden pintaenergiat. Pinnoittamaton viittaa pelkkään piikiekkoon [75]. Kontaktikulmat ovat vedelle.

Pinnoite	Pintaenergia, γ_s (mN/m)	Kontaktikulma, θ_k (°)
Pinnoittamaton	66,3	26
FDTS	18,0	114
Optool	14,4	119
Kulutettu Optool	17,4	111
Optool (kirj., [69])	12	112

työssään käytti [75]. Harmonisen keskiarvon menetelmä voidaan esittää muodossa

$$(1 + \cos\theta_k)\gamma_l = 4\left(\frac{\gamma_l^d\gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_l^p\gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p}\right), \quad (5.1)$$

missä γ viittaa pintajännitykseen, alaviite l viittaa nesteeseen ja s kiinteään, yläviite d viittaa dispersiiviseen ja p polaariseen komponenttiin sekä kulma θ_k on nesteen ja kiinteän aineen väliseen kontaktikulma. Mitattaessa kontaktikulmat kahdella tunnetulla, eri tyyppisellä (polaarinen, ei-polaarinen) aineella, saadaan yhtälöstä 5.1 aikaan yhtälöpari, josta voidaan ratkaista γ_s^d ja γ_s^p . Pintajännitys saadaan näiden kahden komponentin summana.

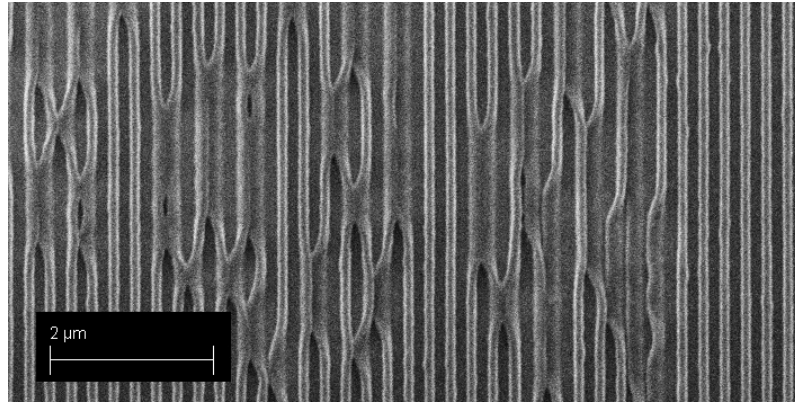
$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (5.2)$$

[77, 78] Hydrofilisen pinnan pintajännityksen arvo on suuri sekä kontaktikulma pieni ja vastaavasti hydrofobisen pinnan pintajännitys on pieni sekä kontaktikulma suuri [72]. Antiadheesiopinnoite on siis hydrofobinen. Mitä hydrofobisempi antiadheesiopinnoite on, sitä paremmin se hylkii vettä ja likaa. Voidaan siis päätellä, että suuri kontaktikulma ja pieni pintajännitys viittaavat hyvään antiadheesiopinnoitteeseen.

Optool-pinnoitteella päällystetyn piikiekon mitattu pinnan vapaa energia eli pintaenergia on 14,4 mN/m, joka on hieman suurempi kuin kirjallisuudesta löytynyt arvo, 12 mN/m [76]. FDTS:llä päällystetyn piikiekon mitattu pintaenergia on 18,0 mN/m [75]. Optoolilla on siis paremmat antiadheesio-ominaisuudet kuin FDTS:llä. Optool-pinnoitteen kestävyyttä mitattiin tekemällä siihen 25 kertaa OrmoStamp kovetus sekä irroitus, jonka jälkeen Optool-päällystetyn piikiekon pintaenergia kasvoi arvoon 17,4 mN/m. Taulukossa 5.1 kohta ”Kulutettu Optool” viittaa tämän kestävyystestin tuloksiin.

5.1.2 PDMS

Polydimetyylisiloksaani (*poly(dimetyylisiloksaani)*, *PDMS*) on ORC:llä kauimmin käytetty leimasinmateriaali. Tässä työssä käytetään kovaa (*hard PDMS*, *h-PDMS*)

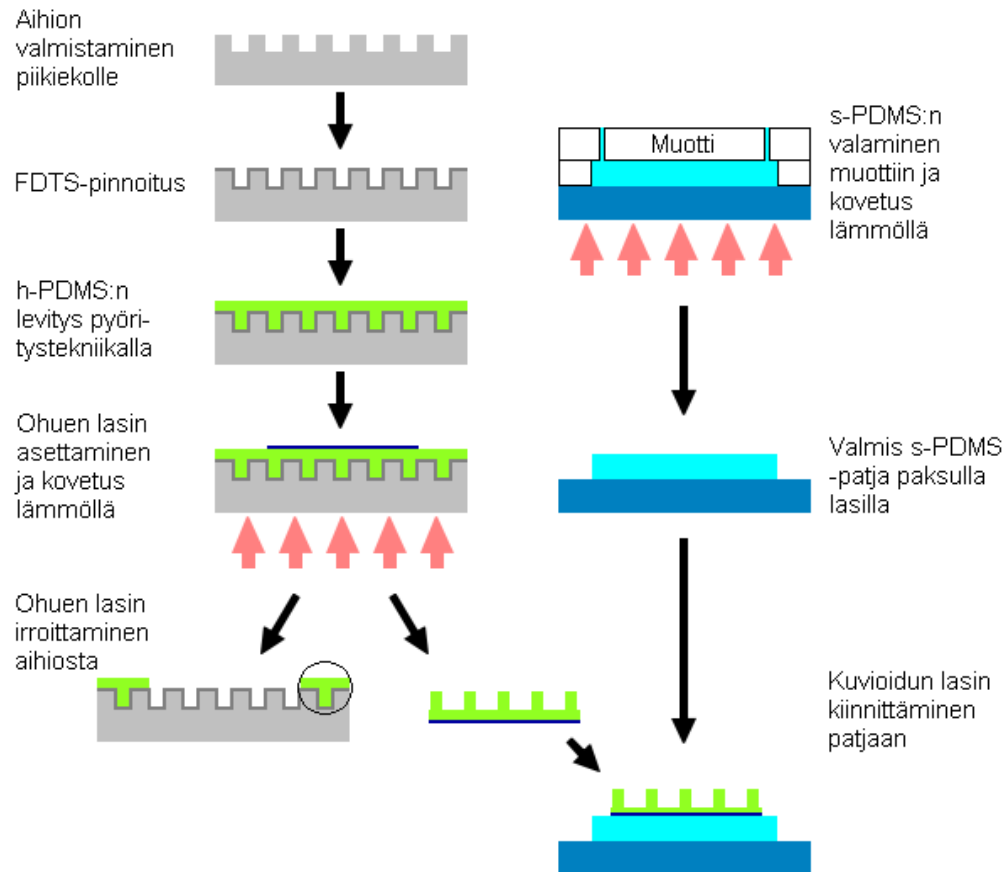


Kuva 5.5: SEM-kuva pehmeän leimasimen pariutumisesta. [79]

ja pehmeää (*soft PDMS*, *s-PDMS*) PDMS:ää. *s-PDMS* on materiaalina huono kopiaimaan pieniä kuvioita ja sen takia sitä käytetään leimasimen patjamateriaalina. Pienillä kuvioilla on usein korkea aspektisuhde eli kuvion korkeus suhteessa leveyteen on suuri. Korkean aspektisuhteen, yli 0,7, omaavia kuvioita on hankala kopioida *s-PDMS*:llä kuvioiden pariutumisen (*s-PDMS pairing*) takia (kuva 5.5). Kuvioiden pariutumisella tarkoitetaan kuvioiden kaatumista toisiaan päin, koska materiaalin pehmeiden takia kuviot eivät ole tarpeeksi jäykkiä vastustamaan irroituksessa syntyviä pintavarauksen muutoksien aiheuttamia voimia [50, 79]. *s-PDMS* valmistetaan sekoittamalla kahta ainetta, Sylgard 184 base ja cure, suhteessa 10:1. *S-PDMS*-polymeeriseos kaadetaan paksun lasilevyn päällä olevaan muottiin ja kovetetaan 80 °C lämpötilassa kahden tunnin ajan (kuva 5.6 oikea yläkulma).

h-PDMS:n valmistus on hieman monimutkaisempaa kuin *s-PDMS*:n. *h-PDMS* -seoksen perusosana ovat polymeerit VDT-731 (ABCR GmbH) ja HMS-301 (ABCR GmbH). Polymerisointireaktiota voidaan nopeuttaa platinakatalyytillä (SIP6381.1, Gelest) ja hidastaa erillisellä hidastinaineella (LA16645, Sigma-Aldrich). Seoksen valmistamisessa sekoitetaan keskenään 3,4 g VDT-731:ä, 29 mg LA16645:a ja 10 mg SIP6381.2:a sekä hieman myöhemmin 1 g HMS-301:ä. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää 39 mg LA16645 ja 5 g tolueenia lopuksi. Tällöin saadaan aikaiseksi ohuita *h-PDMS* kerroksia. Ohennetulla *h-PDMS*:llä saadaan aikaiseksi alle 10 μm paksuja kerroksia, kun taas ohentamattomalla *h-PDMS*:llä vastaava paksuus on noin 30 μm [67, 75].

h-PDMS -kerros levitetään pyöritystekniikalla FDTS-pinnoitetulle aihiolle (kuva 5.6, kolmas kohta vasemmalla) tai ohuelle lasille. *h-PDMS*:n levityksen jälkeen aihio ja ohut lasilevy asetetaan päällekkäin (kuva 5.6, neljäs kohta vasemmalla). Seuraavaksi aihio-lasilevy -yhdistelmä asetetaan tyhjiökammioon, jotta aihion ja lasin väliin loukkuuntunut ilma saadaan poistettua. Ilman poistuttua *h-PDMS* kovetetaan lämpölevyllä 80 °C lämpötilassa tunnin ajan. Lasilevy irroitetaan aihioista mekaanisesti (kuva 5.6, viides kohta vasemmalla). Leimasimen irroitus on helpompaa

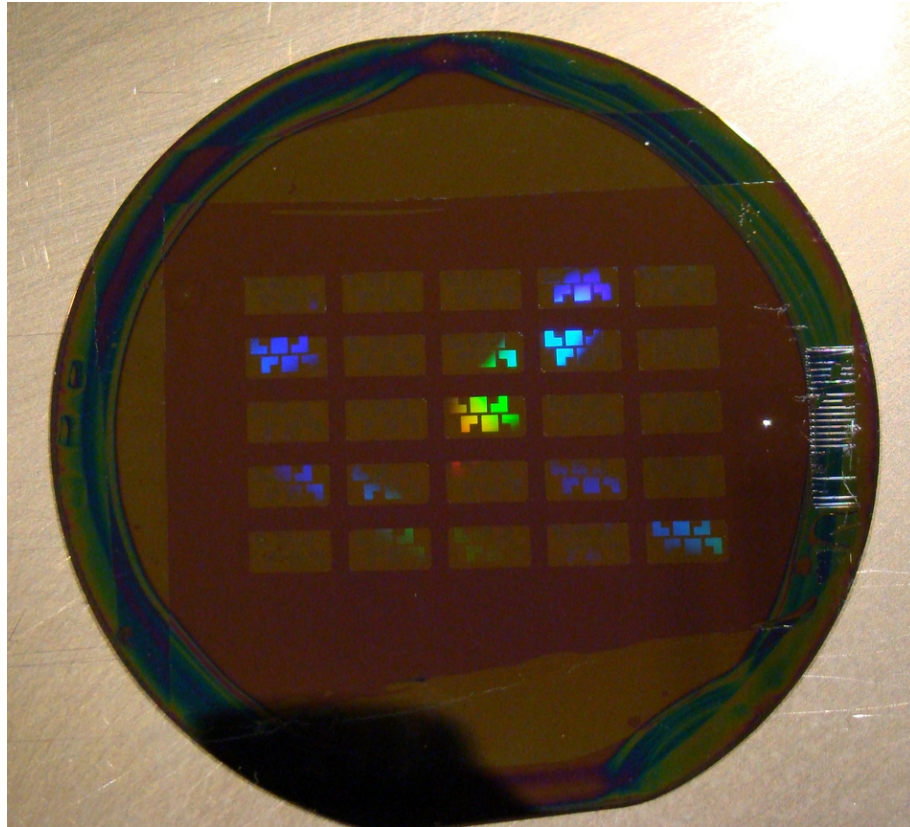


Kuva 5.6: Kaaviokuva h-PDMS -leimasimen valmistuksesta. Alhaalla vasemmalla ympyröitynä h-PDMS jäämät aihiossa.

aihio-lasilevy -yhdistelmän ollessa vielä lämmin. Ohut lasi kiinnitetään patjaan usein liimalla, Dow Corningin Primer 1200 OS:llä (alin kohta oikealla, kuva 5.6). Ohuen lasin voi myös kiinnittää PDMS:ään happiplasma-aktivaatiolla.

Yksi jatkuvista kiinnostuksen kohteistamme on laajan alueen NIL-painot. Haluamme kuvioida halkaisijaltaan 3" kiekon yhdellä painolla. Yksi laajan alueen paino korvaa monta pienen alueen painoa. Kuvion painamista useita kertoja erikseen samalle näytteelle käytetään askel ja valotus -menetelmään (*step and flash, S-FIL*) perustuvassa NIL-tekniikassa [80, 81]. Aluksi testasimme seuraavanlaista konseptia: yhdistimme neljä pientä, noin 2 cm x 2 cm kokoista, h-PDMS:llä kuvioitua ohutta lasia yhdelle isolle patjalle. Etuna pienten painoalueiden yhdistämisessä on painoalueiden mahdollinen eri kuviointi tai yhden ison alueen luominen pienistä paloista. Myös ison aihion tekeminen on kallista ja aikaavievää. Ongelmana on pienten painoalueiden kohdistus ja leimasimen epätasaisuudesta johtuvat huonot painojäljet. [75]

Toisena vaihtoehtona testasimme 3" aihiossa tehtyä 3" kokoista leimasinta. Testasimme monia leimasimia pienillä variaatioilla: s-PDMS ja OrmoStamp, ohuella



Kuva 5.7: Paino 2" kiekolle. Kuvioalue on kooltaan 4 mm x 5 mm sekä kuvion viivanleveys vaihtelee 100 nm ja 700 nm välillä. Osa kuvioista näkyy sateenkaaren väreissä diffraktion ansiosta.

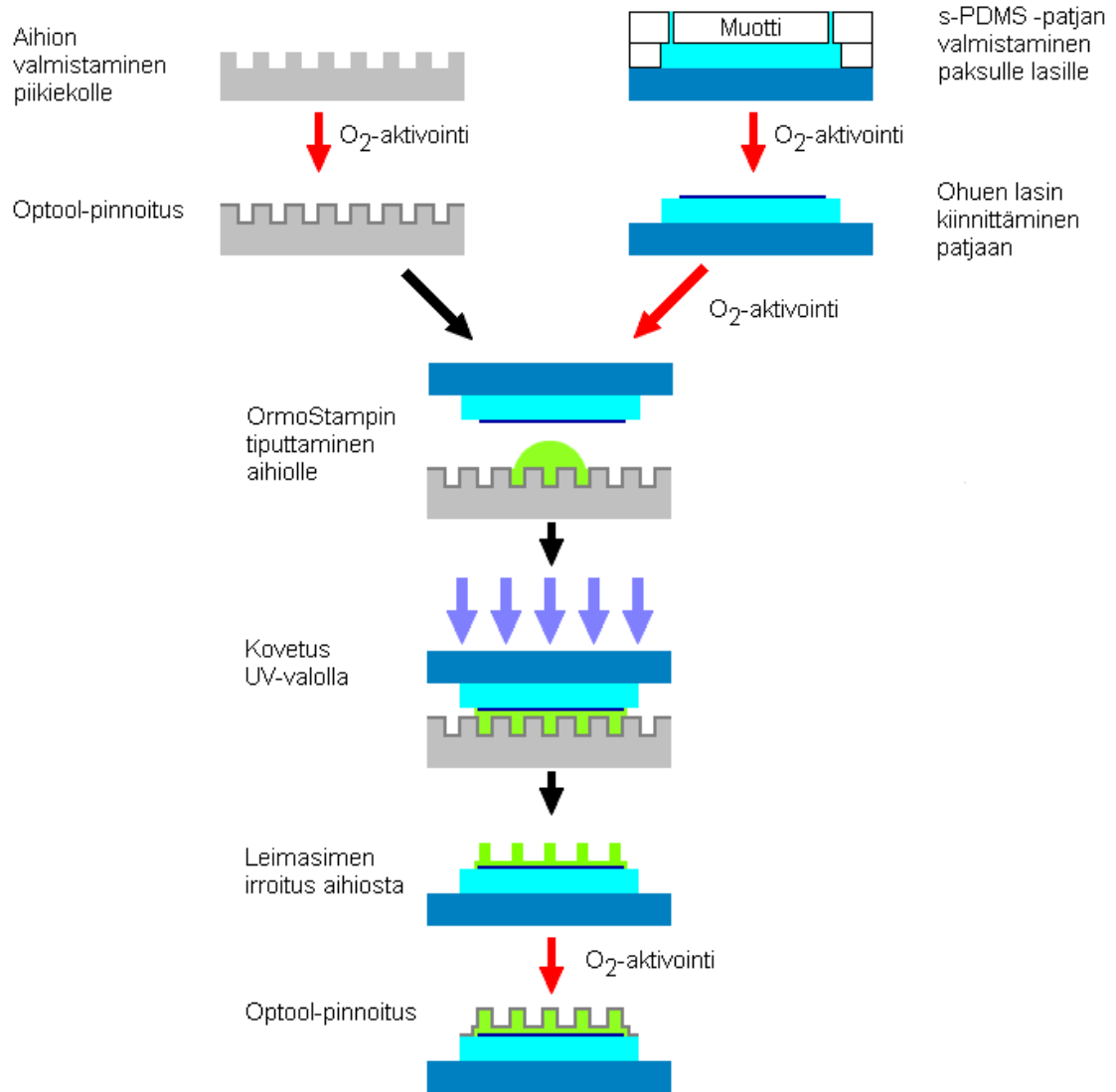
lasilla ja ilman, patja taustalasilla, ilman taustalasiasia ja pelkällä taustalasilla, mutta emme saavuttaneet tyydyttävää painojälkeä. Yhdessäkään vaihtoehtoissa leimasimen keskusta ei mennyt kontaktiin näytteen pinnan kanssa.

Kolmantena vaihtoehtona testasimme 3" aihioista urittamalla tehtyä 3" leimasinta, jossa kuviot ovat mesojen¹ päällä. Urittamalla tehdyt leimasimet valmistetaan kuten tavalliset leimasimet, mutta aihion päälle valotetaan resistimaski, jossa on reiät kuvioiden kohdalla. Tällöin leimasimen kuvioiden väliin jää urat, joita pitkin ilma pääsee painon yhteydessä pois. Kuvassa 5.7 on esitetty onnistunut 2" kiekolle tehty NIL-paino, jonka leimasimessa on käytetty kohokuvioita.

5.1.3 OrmoStamp

Micro resist technology GmbH:n valmistama OrmoStamp (ORMOCER-tuotesarjasta) on epäorgaanis-orgaaninen polymeeri, joka sisältää piisidoksia. Ainutlaatuisen kemiallisen rakenteensa ansiosta OrmoStampissa yhdistyvät epäorgaanisten yhdisteiden lasimaiset piirteet, kuten hyvä valonläpäisy ja stabiilisuus, sekä orgaanisten

¹mesa on espanjaa ja tarkoittaa pöytävuorta



Kuva 5.8: Kaaviokuva OrmoStamp-leimasimen valmistuksesta.

polymeerien joustavuus ja helppo prosessointi. [82] OrmoStamp on Sol-Gel -yhdiste, jossa on kiinteitä partikkeleita nesteessä. Sol-Gel -yhdisteistä saadaan tehtyä keraameja hydrolyysin ja kondensaation avulla. [83] OrmoStamp on mahdollista kovettaa UV-valolla. OrmoStampia käytetään läpinäkyvien leimasimien tekoon.

Kuvassa 5.8 on esitetty valmistusmenetelmä OrmoStamp-leimasimelle. Vasemalla ylhäällä on esitetty aihion pinnoitus Optoolilla FDTS:n sijaan. Olemme huomanneet, että OrmoStampin irrottaminen FDTS:llä pinnoitetusta aihioista on ongelmallista. OrmoStamp tarrautuu FDTS:llä pinnoitettuun aihioon erittäin tiukasti, jolloin aihio hajoaa helposti irroitusvaiheessa. Kuten edellisessä kappaleessa todettiin, Optool-pinnoitteella on paremmat antiadheesio-ominaisuudet kuin FDTS:llä ja tämän takia OrmoStampin irroitus on helpompaa Optool-pinnoitteen kanssa.

Oikealla ylhäällä kuvassa 5.8 on lähdetty liikkeelle patjan valmistamisesta. Patjaan kiinnitetään ohut lasi happiplasma-aktivaatiolla. Useimmiten ohuen lasin patjaan kiinnittämiseen on käytetty Dow Corningin Primer 1200 OS -liimaa, mutta olemme huomanneet että lasi ei kiinnity tarpeeksi tiukasti kiinni patjaan ja se irtoaa helposti leimasimen ja aihion irrotusvaiheessa. Happiplasma-aktivaatiolla lasi pysyy paremmin kiinni patjassa. Ennen O₂-aktivaatiota ohuen lasin molemmille puolille kasvatettiin SiN_x-kerros, joka edesauttaa aktivoidun pinnan tarttumista.

OrmoStamp-liuos tiputetaan pisaroina aihiolle ja leimasinrakenne asetetaan tähän päälle, kuten kuvassa 5.8 keskellä on esitetty. OrmoStamp levittyy ohuen lasilevyn pinnalle kapillaarivoiman avulla. Kovettamatonta OrmoStamp-polymeeriä ei laiteta tyhjiökammioon, koska, toisin kuten PDMS, tyhjiössä se kiehuu. 8 tippaa (neulalla, jonka sisähalkaisija on 0,254 mm) riittää levittymään 22 mm x 22 mm kokoiselle lasille. Aihio-leimasin -systeemin annetaan seistä viisi minuuttia ennen UV-kovetusta, jotta kuviot ehtivät täyttyä. Sen jälkeen OrmoStamp-polymeeri kovetetaan UV-uunissa (valoteho 27 mW/cm²) 10 minuutissa. Kovetuksen jälkeen leimasin ja aihio irrotetaan toisistaan. Ennen leimasimen käyttöönottoa se pitää pinnoittaa antiadheesioaineella (Optool). Leimasin on valmis käytettäväksi seuraavana päivänä.

5.1.4 Eroavaisuudet OrmoStampin ja h-PDMS:n välillä

OrmoStamp ja h-PDMS eroavat leimasinmateriaaleina monella tapaa. OrmoStamp on UV-kovetteinen kun taas h-PDMS on lämpökovetteinen. Materiaalien kovettumisajat eroavat huomasti; OrmoStamp-polymeerille riittää 10 min UV-valoa (valoteholla 27 mW/cm²) h-PDMS:n tarvittaessa tunnin paiston 80 °C lämpötilassa. Aihion ja ohuen lasilevyn lämpölaajeneminen kovetuksen aikana vaikuttaa kuvioiden paikkatarkkuuteen, joka on erittäin tärkeä DFB-prosessissa kahden litografiavaiheen takia. OrmoStamp-polymeeri on UV-kovetteista, joten lämpölaajenemista ei tapahdu.

Lämpökovetteisen leimasimen kuvioiden paikkatarkkuuteen vaikuttaa piin ja lasin lämpölaajeneminen. Pehmeän h-PDMS:n lämpölaajeneminen ei vaikuta paikkatarkkuuteen, koska kovettuessaan h-PDMS tarttuu lasiin ja sekä laajenee että supistuu lasin mukana. Vaikka h-PDMS:n lämpölaajeneminen on paljon suurempaa kuin lasin, se ei pehmeytensä takia pysty muokkaamaan lasin laajenemista. Piin lämpölaajenemiskerroin vaihtelee lämpötilan mukaan, joten käytän lämpölaajenemiskertoimien keskiarvoa lämpötilaväliltä 20 °C – 120 °C. Lämpölaajenemiskertoimet ovat listattu taulukossa 5.2. Lineaarinen lämpölaajeneminen saadaan laskettua yhtälön

$$\Delta l = l_0 \alpha \Delta T \quad (5.3)$$

mukaisesti, missä Δl on lämpölaajenemisen suuruus, l_0 on alkuperäinen pituus, α

Taulukko 5.2: Lineaariset lämpölaajenemiskertoimet. [16, 84, 85]

Materiaali	α ($\cdot 10^{-6}$ 1/ $^{\circ}\text{C}$)
Si	2,8
Lasi	4,0–9,0
s-PDMS	310
h-PDMS	Sama kuin s-PDMS
OrmoStamp	60–130

on materiaalille ominainen lämpölaajenemiskerroin ja ΔT lämpötilan muutos. [84]

Tarkastellaan seuraavaksi lämpökovetteisen leimasimen valmistamista. Kopiota-va kuvio, kooltaan l_0 , on piirretty tarkasti piiaihiolle. Aihiolle levitetään h-PDMS ja ohut lasilevy huoneenlämpötilassa. Aihio-lasilevy -yhdistelmä lämmitetään $80\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen ($\Delta T \approx 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), jolloin aihio laajenee Δl_{Si} :n verran ja kuvion koko on tällöin l_1 . Samalla lasi lämpenee Δl_{lasi} :n verran.

$$\Delta l_{Si} = l_0 \alpha_{Si} \Delta T \quad (5.4)$$

$$\Delta l_{lasi} = l_0 \alpha_{lasi} \Delta T \quad (5.5)$$

$$l_1 = l_0 + \Delta l_{Si} = l_0(1 + \alpha_{Si} \Delta T) \quad (5.6)$$

Tunnin lämmityksen aikana h-PDMS kovettuu ja kopioi kuvion, jonka koko on l_1 . Tämän jälkeen aihio ja lasi irroitetaan toisistaan. Polymeerilla päällystetty lasi viilenee takaisin huoneenlämpöön, jolloin taas $\Delta T \approx 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lasi ja polymeeri supistuvat takaisin lasin alkuperäiseen kokoon eli edellämainitun Δl_{lasi} :n verran. Kuvion koko on tällöin l_2

$$\begin{aligned} l_2 &= l_1 - \Delta l_{lasi} \\ &= l_0 \left(1 + (\alpha_{Si} - \alpha_{lasi}) \Delta T \right). \end{aligned} \quad (5.7)$$

Laskettaessa pituutta l_2 taulukosta 5.2 löytyvillä arvoilla, saadaan leimasimen kuvion kooksi vaihteluväli

$$l_2 = 0,999628l_0 \dots 0,999928l_0, \quad (5.8)$$

joka riippuu lasin lämpölaajenemiskertoimesta. Alkuperäinen, ahiolla oleva kuvio siis supistuu leimasimen teossa $0,007\%$:sta $0,037\%$:tiin, kun lasin lämpölaajenemiskertoimen arvo vaihtelee $4,0 \cdot 10^{-6}$:sta $9,0 \cdot 10^{-6}$:teen. Näinkin pieni supistuminen vaikuttaa paljon prosessin lopputulokseen. Kerralla valmistettavassa DFB-näytteessä on usein 27 emitteriä $300\text{ }\mu\text{m}$ välein, jolloin ensimmäisen ja viimeisen emitterin välinen etäisyys pienenee $0,6\text{ }\mu\text{m} - 2,9\text{ }\mu\text{m}$. Tällöin UV-litografiavaiheessa osa avauksista ei mene kohdakkain NIL-tekniikalla painettujen emitterien kanssa, koska UV-

Taulukko 5.3: OrmoStampin ja h-PDMS:n kovuuksien vertailua [16].

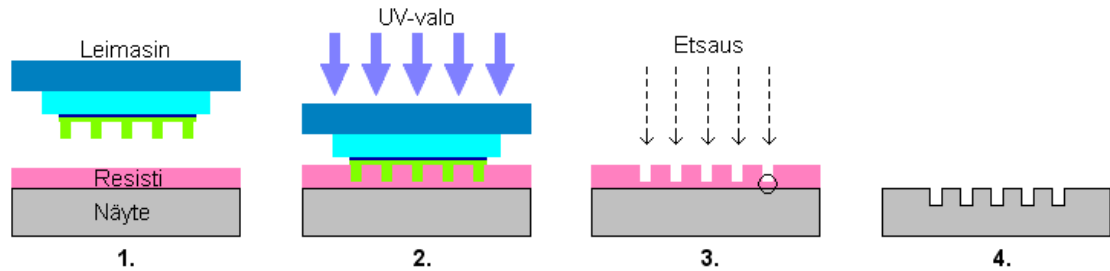
	h-PDMS	OrmoStamp
Youngin moduuli	8,2 MPa	650 MPa
Raapaisukovuus	0,02 MPa	36 MPa
Murtumavenymä	7%	Alhainen

litografimaskit on suunniteltu alkuperäisille $300\ \mu\text{m}$ etäisyyksille.

OrmoStamp-polymeerin hyviä puolia h-PDMS:ään verrattaessa ovat materiaalin valmius, levitys aihiolle tiputtamalla, degassoinnin tarpeettomuus, lyhyt kovetus aika ja aihion puhtaus leimasimen teon jälkeen. OrmoStamp-polymeerin huonoja puolia ovat sen kovuus ja leimasimen vaatima antiadheesiopinnoitus. OrmoStamp-leimasin pinnoitetaan Optool-pinnoittella, jolloin leimasin on käyttövalmis vasta seuraavana päivänä, kun taas h-PDMS:stä tehty leimasin on valmis samana päivänä. Taulukossa 5.3 on esitetty kovuuden arvoja OrmoStampille ja h-PDMS:lle. Kovuudelle ei ole yhtä absoluuttista arvoa, joten käyn läpi kolme erilaista kovuuden mittausta: Youngin moduulin, raapaisukovuuden ja murtumavenymän. Youngin moduuli kuvaa aineen kykyä vastustaa sitä muokkaavia voimia yhden dimension suhteen. Mitä suurempi Youngin moduuli on, sitä suurempi voima tarvitaan muokkaamaan ainetta. [86] Raapaisukovuus kertoo kuinka hyvin näyte kestää terävän esineen aiheuttamia murtumia tai epämuodostumia. Raapaisukovuutta mitataan painamalla terävää esinettä, ala A , paineella P näytteen pintaan ja liikuttamalla sitä. Tämän jälkeen mitataan syntynyt jälki. Mitä suurempi paine tarvitaan aiheuttamaan jälki, sitä kovempaa materiaali on ja sitä suurempi raapaisukovuuden arvo sillä on. [87] Murtumavenymällä tarkoitetaan paljonko kappale pitenee ennen murtumistaan suhteessa alkuperäiseen pituuteen. Prosentuaalinen murtumavenymä on siis venyvyyden mitta. [88] Mitä kovempi aine on, sitä vähemmän sitä voi venyttää ilman rikkoutumista eli sitä alhaisempi on murtumavenymän arvo.

h-PDMS:n huonoksi puoliksi voidaan laskea polymeeriseoksen tekeminen. OrmoStamp on valmiiksi sekoitettu, kun taas h-PDMS pitää itse sekoittaa neljästä tai viidestä eri aineesta riippuen halutusta paksuudesta. h-PDMS -leimasimella on riskinä ilmakuplien muodostuminen sekä roskat. Leimasimen ja aihion irrottamisen jälkeen aihio jää likaiseksi (vasemmalla alhaalla kuvassa 5.6, ympyröity alue) ja se on puhdistettava erillisellä Panasolve-kemikaalilla (Dynosolve 211). h-PDMS:n etuja ovat ohuet kerrospaksuudet ($5,5\ \mu\text{m}$ tolueenilla ohennetussa versiossa) ja pinnoittamisen valinnaisuus. h-PDMS -leimasinta ei ole pakko pinnoittaa, mutta pinnoitusta käytetään lisäämään leimasimen elinikää. h-PDMS -leimasin pinnoitetaan FDTs:llä, joka vie viidestätoista minuutista puoleen tuntiin. Tämän jälkeen leimasin on heti valmis käyttöön.

h-PDMS -kerroksen paksuutta pystytään muuttamaan ohentamalla polymeerise-



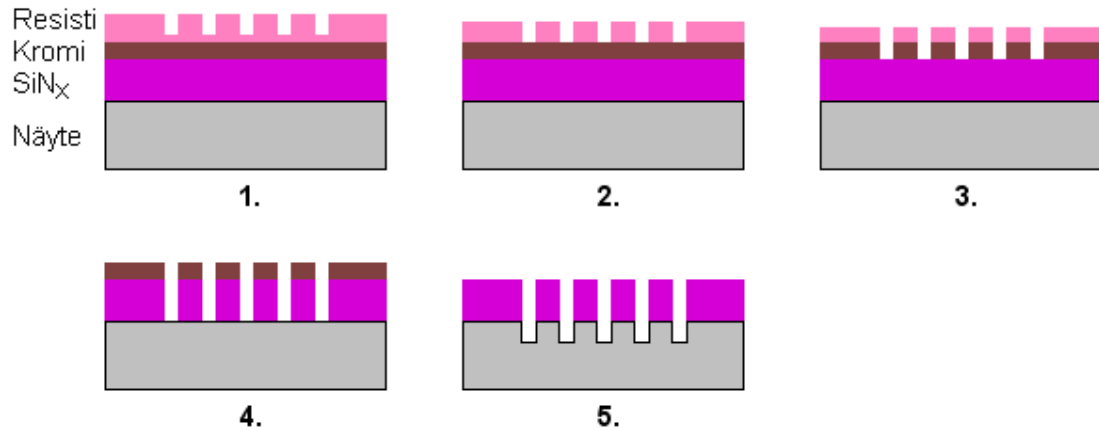
Kuva 5.9: Kuvion kopiointi näytteeseen UV-NIL -tekniikalla. Kohdassa 3 ympyröity kohta kuvaa painosta jäänyttä jäännöskerrosta.

osta tolueenilla [67] tai vaihtamalla pyöritysnopeutta. OrmoStampin paksuuteen on hankalampi vaikuttaa, kun leimasimet tehdään kapillaarivoiman avulla. Mielestäni tippoja vähentämällä tai painamalla leimasinta aihiota vasten sekä ennen valotusta että sen aikana saataisiin aikaiseksi ohuempia OrmoStamp-kalvoja. Tarvetta ohuemmille OrmoStamp-kalvoille ei ole ollut, joten asiaa ei ole testattu.

5.2 Kuviointi nanopainotekniikalla

UV-NIL -tekniikassa näytteelle levitetään resistikerros, johon painetaan haluttu kuvio leimasimella ja resisti kovetetaan ultraviolettivalolla. Tämän jälkeen leimasin erotetaan näytteestä ja näyte on valmis etsattavaksi. UV-NIL toimintaperiaate on esitelty kuvassa 5.9.

Kuvan 5.9 ensimmäisessä kohdassa resisti levitetään näytteelle pyöritystekniikalla. Resistin paksuus määräytyy resistin ominaisuuksista, kuten viskositeetista, sekä käytetystä pyöritysnopeudesta [89]. Leimasimen kuvioden täyttösuhde määrää tarvittavan resistin paksuuden [90]. Pyöritystekniikalla saadaan ohuita ja tasaisia pintoja. Olemme käyttäneet Amonil (Amo GmbH) sekä mr-UVCur06 (Micro resist technology GmbH) -resistejä. Kohdassa 2 leimasin painetaan kontaktiin resistiin, joka täyttää leimasimen kuvioden mukaisesti. Paino tehdään EVG-620 maskinkohdistimella (EV Group). Näyte ja leimasin saadaan kohdistettua maskinkohdistimen mikroskooppien avulla. Resistin kovettamiseen käytämme maskinkohdistimen UV-lamppua (valoteho $7,5 \text{ mW/cm}^2$) sekä erillistä UV-uunia (valoteho 27 mW/cm^2). Resistin kovetus aika vaihtelee käytetyn resistin mukaan; Amonil-resisti kovetetaan 3 min maskinkohdistimessa ja lisäksi 4 min UV-uunissa, kun mr-UVCur06 -resisti kovetaan $3 + 2$ minuutissa. Näyte ja leimasin irroitetaan kovetuksen jälkeen ja leimasin on valmis uutta painoa varten. Painokuvion pohjan ja näytteen väliin jää resistikerros (ympyröity osa kohdassa 3, kuva 5.9), jota kutsutaan jäännöskerrokseksi eli residuaalikerrokseksi. Residuaalikerros poistetaan etsaamalla, jolloin resistiä jää vain kohokuvioden kohdalle. Kuvio siirretään näytteeseen etsaamalla, jota käsittelemme tarkemmin kappaleessa 5.3. Etsausten jälkeen näyte on tarkka kopio aihiota



Kuva 5.10: Näytteen etsausvaiheet. 1) Kuvioitu näyte. 2) Residuaalikerroksen poistaminen. 3) Kromikerroksen puhkaisu kuviokohdista. 4) SiN_x -kerroksen etsaus. Samalla loput resististä etsautuu pois. 5) Puolijohde-etsaus, joka kuluttaa lopun kromin näytteen pinnasta.

(kohta 4, kuva 5.9).

5.3 Etsaukset

DFB-laserdiodin puolijohde-etsauksiin tarvitaan useita etsausmaskeja, koska pelkän resistimaskin kestävyys ei riitä syviin etsauksiin. Kuvassa 5.10 on esitetty eri etsausvaiheet. Ensimmäisessä kohdassa on näyte painon jälkeen, ennen etsauksia. Kohdassa 2 poistetaan residuaalikerros kuivaetsauksella, joka tehdään Oxfordin Plasmalab 100+ RIE:llä (*Reactive ion etching*). Kromi kuivaetsataan (kohta 3, kuva 5.10) Oxfordin 100+ Plasmalab, jossa on mallin 180 ICP (*inductively coupled plasma*) lähde, käyttäen resistikerrosta maskina. Resistikerros kuuluu vain vähän jos ollenkaan tässä etsauksessa. Kohdassa 4 etsataan SiN_x RIE:llä. Kromi ei kulu tässä etsauksessa, mutta jäljelle jäänyt resistikerros etsautuu pois. Puolijohde-etsauksille (kuva 5.10, kohta 5) optimoitiin reseptit ICP-RIE:llä. Kromi kuluu kokonaan pois tässä vaiheessa. SiN_x -kerroksen poisto tehdään vasta oksidoinnin jälkeen, jotta natiivioksidia ei ehdi muodostumaan puolijohteeseen. RIE:n ja ICP-RIE:n toimintaperiaatteet ovat esitetyt mm. lähteessä [93].

DFB-kampakuviot etsattiin aaltojohteeseen asti ICP-RIE:llä. Indiumfosfidi (InP) ja galliumantimoni (GaSb) materiaaleille optimoitiin etsausreseptit, GaAs:lle resepti oli valmiina. GaAs-etsauksissa huomattiin, että kammion on oltava erittäin puhdas, jotta etsaukset onnistuvat.

Taulukko 5.4: InP-oksidointinäytteen rakenne

Materiaali	Paksuus (nm)
InP	100
Ga _{0,469} In _{0,531} As	200
InP	200
Al _{0,478} In _{0,522} As	100
InP	200
Si-InP substrate	

Taulukko 5.5: Etsausparametrit InP:n etsauksissa

Nro.	Cl ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	Ar (sccm)	ICP (W)	RF (W)	p (mTorr)	T (°C)	t (s)
1	15	5	4	600	100	5	200	25
2	7,5	2,5	2	600	100	2	200	25
3 & 4	7,5	2,5	2	600	200	2	200	25
5 & 6	7,5	2,5	2	600	200	2	200	60

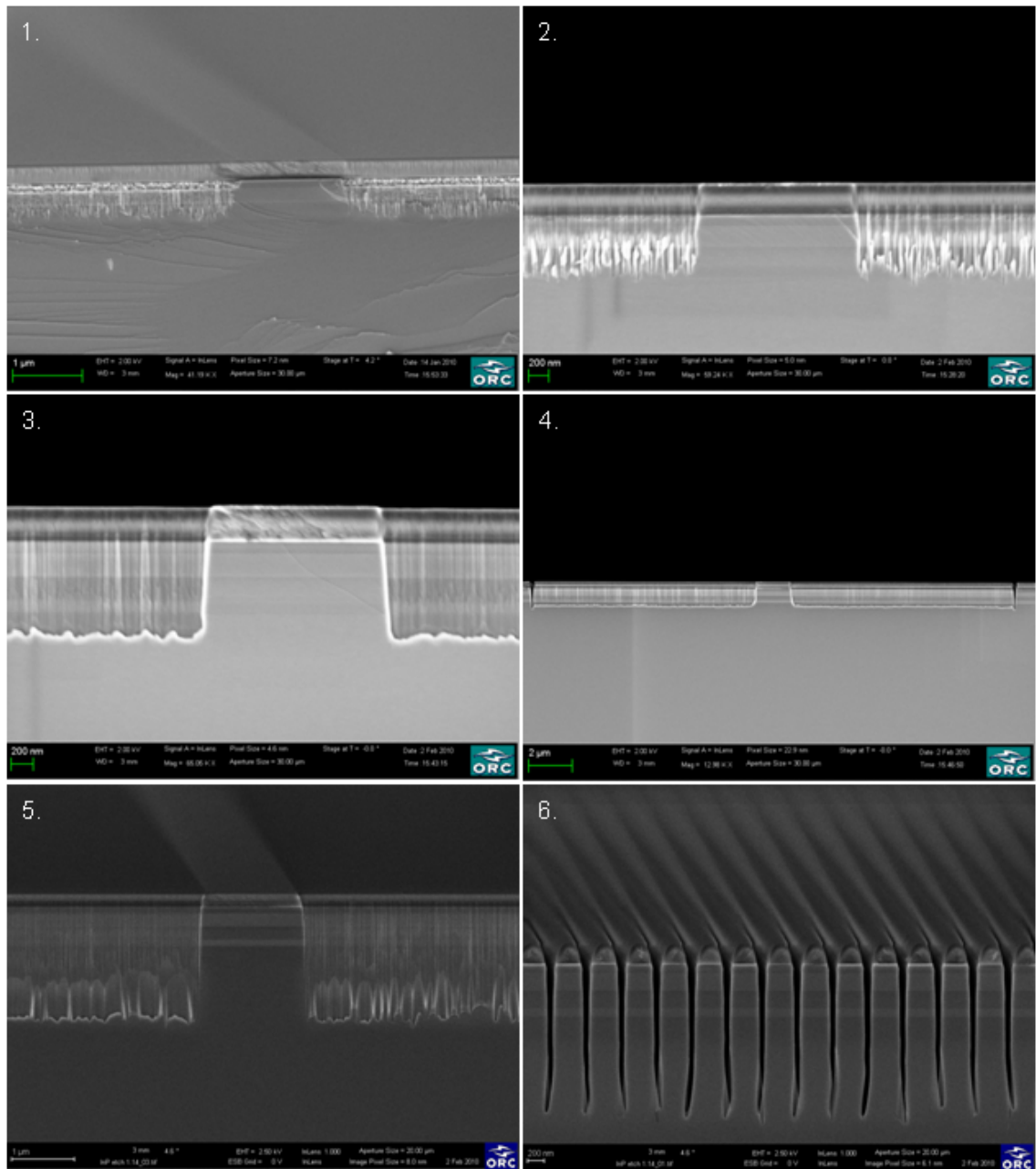
5.3.1 InP

InP-etsauksessa käytettiin piialustakiekkoa, koska johtaa hyvin lämpöä. Tavallinen safiirikiekko etsautuu InP-etsauksissa käytettävillä prosessiparametreilla enenmmän kuin piikiekko. Testinäytteen rakenne on esitetty taulukossa 5.4. Samaa etsausreseptiä käytettiin oksidoitujen näytteiden etsaamiseen.

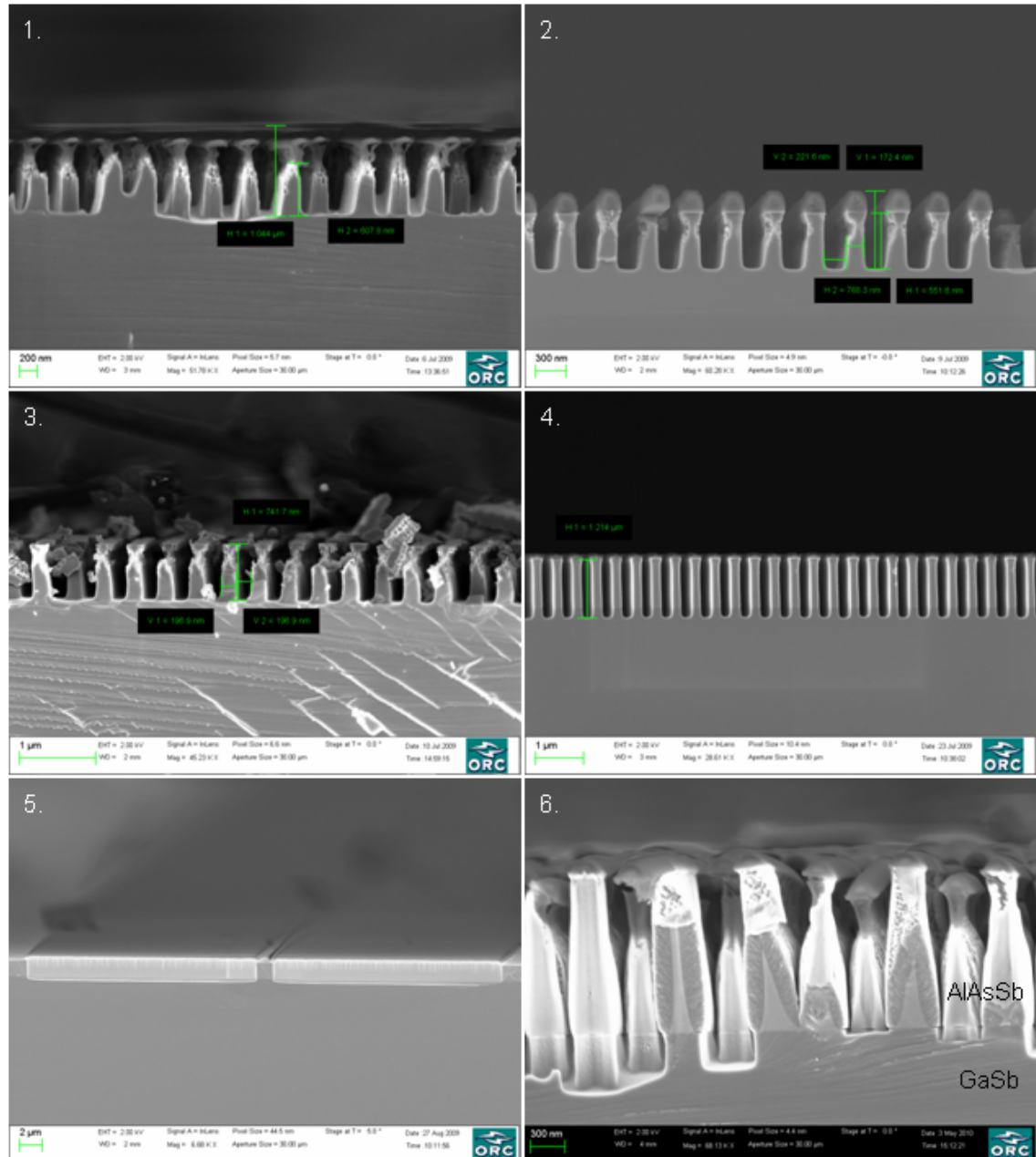
Taulukossa 5.5 on esitetty kuvan 5.11 etsausparametrit ja numerointi vastaa kuvan 5.11 numerointia. Kaikissa etsauksissa käytettiin näytteenpitimen heliumtakavuota 20 sccm, eikä nestetyppi ollut päällä. Etsausreseptin optimoinnissa muutetaan reseptin yhtä arvoa kerrallaan ja tutkitaan sen vaikutusta lopputulokseen. Kuvan 5.11 kohdissa 3 ja 5 nähdään aspektisuhteen merkitys etsaukseen; etsaukset on tehty samoilla parametreilla, mutta kohdan 5 etsausjälki kuvion pohjalla ei ole niin tasainen kuin lyhemmässä etsauksessa kohdassa 3.

5.3.2 GaSb

Kuvassa 5.12 (kohdat 1 – 4) on kuvasarja GaSb-materiaalin etsausreseptin optimoinnista. Etsauksessa optimoitiin mm. seuraavia muuttujan arvoja: lämpötila, RF-teho, prosessipaine ja Cl₂/N₂-suhde. Etsausparametrit on esitetty taulukossa 5.6 ja numerot vastaavat kuvan 5.12 numerointia. Testisarjassa käytettiin 400 nm periodilla olevia 200 nm leveitä viivoja. Hilaa etsattiin maksimissaan 1,2 μ m, jolloin aspektisuhteeksi saadaan 6. Kohdan 4 tulos on tämän hetken *state-of-the-art* -tulos. Kuvan 5.12 kohdan 5 DFB-hila on etsattu samalla reseptillä kuin kohta 4; aika tosin on puolitoistakertainen kohtaan 4 verrattaessa. DFB-hilan viivanleveys on 320 nm



Kuva 5.11: SEM-kuvia DFB-kuvioidun InP-materiaalin etsausreseptin optimoinnista. Kohdat 3 ja 4 ovat samasta näytteestä eri suurennoksilla. Kohdat 5 ja 6 ovat samasta näytteestä siten, että kohdassa 5 on harjanteen poikkileikkaus ja kohdassa 6 on hilan poikkileikkaus. Hilan periodi on 440 nm ja viivanleveys 120 nm. Kohtien 3 ja 4 hila etsattiin 860 nm syvyydelle sekä kohtien 5 ja 6 hila etsattiin 1,8 μm syvyyteen.



Kuva 5.12: SEM-kuvia GaSb-materiaalin etsausreseptin optimoinnista (1 – 4). Kohdassa 4 on antimonietsauksen state-of-the-art -tulos ja kohdassa 5 on tällä reseptillä etsattu DFB-kuvio. Kohdassa 6 nähdään alumiinipitoisuuden vaikutus antimonietsaukseen.

Taulukko 5.6: Etsausparametrit GaSb:n etsauksissa

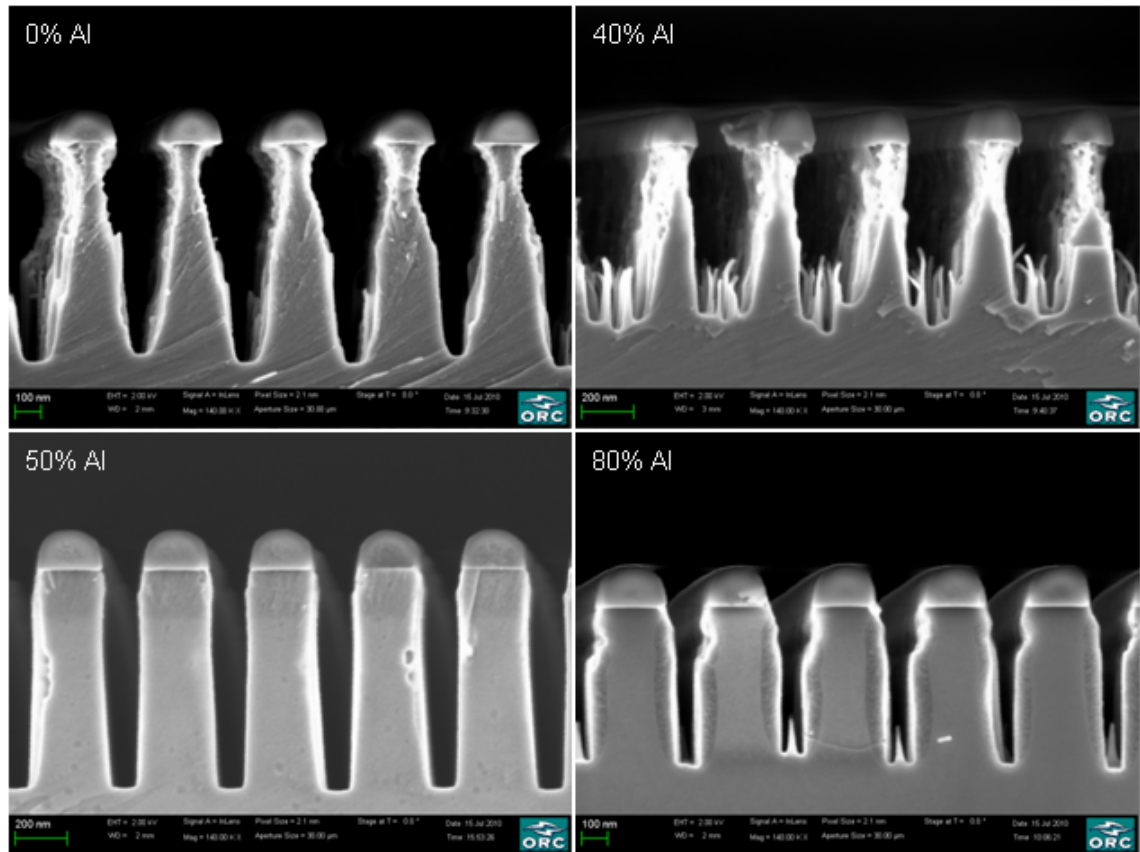
Nro.	Cl ₂ (<i>sccm</i>)	N ₂ (<i>sccm</i>)	ICP (<i>W</i>)	RF (<i>W</i>)	p (<i>mTorr</i>)	T (°C)	t (<i>s</i>)
1	80	10	500	60	5	20	45
2	80	20	500	60	5	20	30
3	80	5	500	60	5	20	30
4 & 5	80	20	500	80	5	20	60
6	61,6	15,4	500	80	5	40	60
Al-%	44,8	11,2	500	80	4	0	60

ja hila etsattiin 2,1 μm syvyyteen. Tällöin aspektisuhteeksi saadaan 6,6. Lasereissa käytettävässä AlGaAsSb-materiaalin etsauksessa huomattiin alumiinipitoisuuden vaikuttavan etsaukseen kriittisesti kuten kuvan 5.12 kohdassa 6 nähdään. Kohdassa 6 GaSb:n päällä on AlAsSb-kerros, joka etsautuu selvästi eri tavalla kuin GaSb.

Kuvassa 5.13 nähdään alumiinipitoisuuden vaikutus AlGaAsSb-etsauksiin. Optimoimme etsausreseptin 50%:n alumiinipitoisuudelle, koska se vastaa lähinnä varsinaisen lasermateriaalin alumiinipitoisuutta. Etsausparametrit on esitetty taulukossa 5.6 kohdassa Al-%. Kuvasarjasta huomataan, että alumiinipitoisuuden väheneminen aiheuttaa isotrooppista etsausta eli etsaus syöpyy maskin alle sivuttaissuunnassa, kun taas alumiinipitoisuuden kasvu aiheuttaa päinvastaisen ilmiön.

5.4 Oksidointi

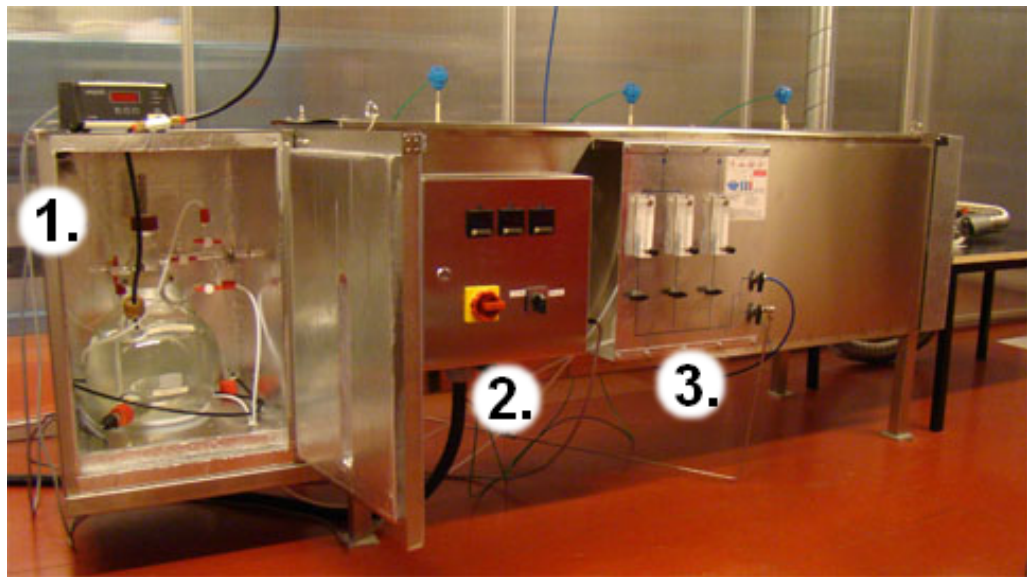
Märkäoksidoinnissa käytettävä oksidointiuuni koostuu kokonaisuudessaan kolmesta osasta: kaasulähteestä, kuplimislaitteesta ja varsinaisesta uunista. Kuvassa 5.14 on esitetty ORC:llä käytössä oleva oksidointiuuni. Kuvan kohdassa 1 on kuplimislaitte, joka koostuu vesisäiliöstä, vastuksesta, sekä kylmävesi- ja typpilinjasta. Linjat on kytketty vesisäiliöön, joka on yhteydessä uuniin. Lämmitysvastus sijaitsee vesisäiliössä. Typpilinja, jota säädetään kohdasta 3, menee vesisäiliön kautta uuniin, josta typpikaasun mukana kulkeutuu vesihöyryä uuniin. Tällöin sanotaan että kaasu on märkää. Kuplimislaitteen kylmän veden pinta asetettiin samalle tasolle ennen jokaisen oksidoinnin aloittamista, jotta oksidointien toistettavuus olisi parempi [58]. Uuni-osa jakautuu kolmeen osaan: ensimmäinen osa (uunin ja kuplimislaitteen välissä) estää vesihöyryn tiivistymistä, toisessa osassa tehdään näytteen oksidointi ja kolmatta osaa käytetään estämään uunin lämpötilavaihteluita [12]. Kohta 2 kuvassa 5.14 osoittaa uunin lämpötilan säätöä. Säästöpaneeleita on kolme, jokaiselle uunin osalle omansa. Uunin päällä näkyvät siniset mittapäät merkitsevät kohtia, joista uunin osien lämpötilat mitataan. Uunin läpi vaakasuunnassa kulkee lasiputki, jonka halkaisija on 7,3 cm. Lasiputkessa kulkee prosessikaasu ja näytteenpidin siten, että näytteenpitimen ollessa kokonaan putkessa, näyte sijoittuu uunin keskiosaan.



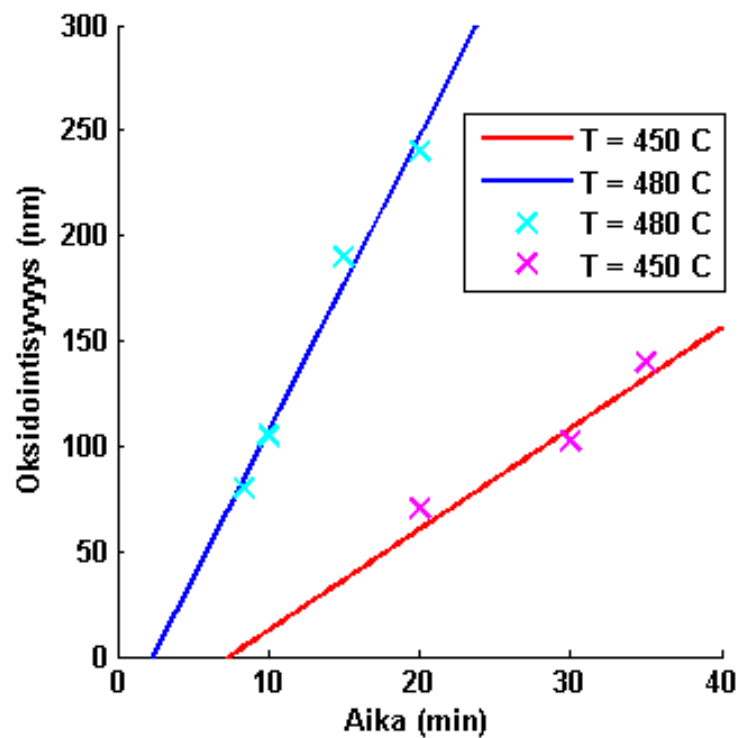
Kuva 5.13: Alumiinipitoisuuden vaikutus AlGaAsSb-materiaalin etsaukseen. Hilan viivanleveys on 200 nm ja periodi 400 nm.

Näytteen lataus tapahtuu putken päästä, joka näkyy kuvassa 5.14 äärimmäisenä oikealla.

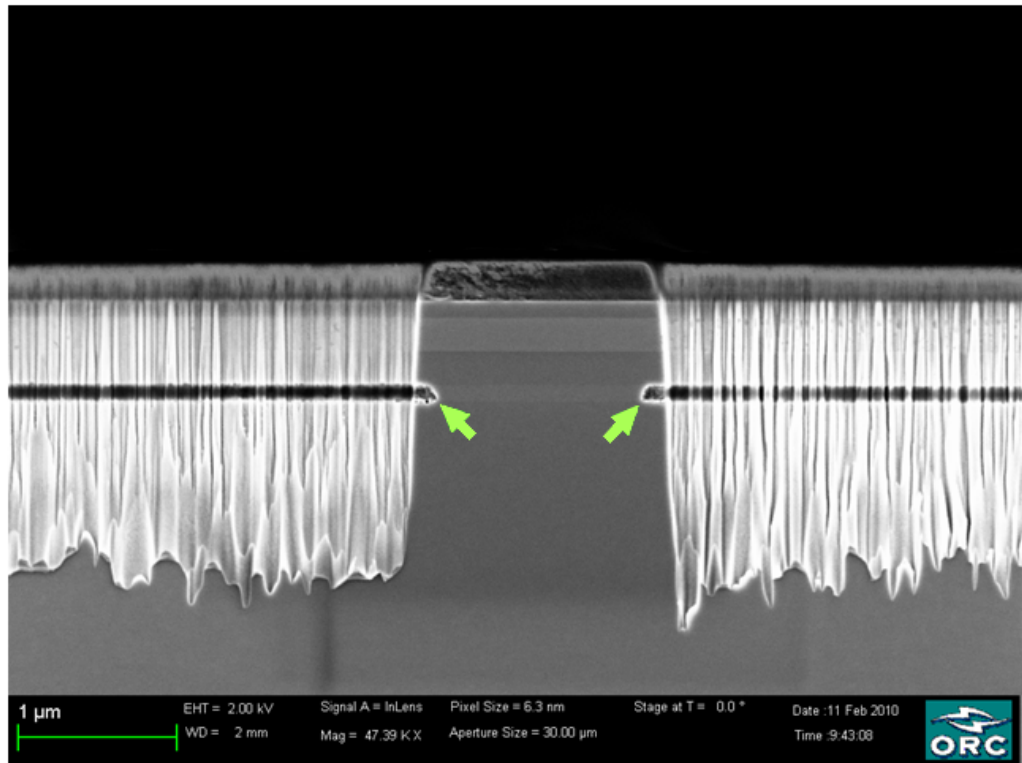
Oksidointiuunissa voidaan säätää lämpötilaa ja typpivirtausta. Kuplimislaitteen lämpötila riippuu typpivirtauksesta [57], pienemmällä virtauksella lämpötila on korkeampi. Oksidointiajan olen mitannut siitä kun näyte asetetaan lasiputkessa olevaan näytteenpitimeen, näytteenpidin liu'utetaan takaisin uuniin ja putki suljetaan. Ajanoton olen lopetettanut siihen, kun putki jälleen avataan. Kuten kuvasta 5.15 huomataan, ajalla $t = 0$ ei vielä tapahdu oksidoitumista. Tämä todennäköisesti johtuu näytteen ja näytteenpitimen lämpenemisestä uunin lämpötilaa vastaavaksi sekä viiveestä termisen tasapainon saavuttamiseksi. Myös oksidointi matalilla lämpötiloilla on selvästi hitaampaa kuin korkeilla lämpötiloilla [12]. Viive oksidoinnin alkamisessa on mahdollista korjata lataamalla näyte ilman märkää kaasua, antaa sen lämmitä uunin lämpötilaa vastaavaksi ja sitten vasta päästää märkä typpivuo uuniin. Lämpötilavaihtelujen kanssa on oltava tarkkana, joten viiveen poistaminen vaatisi uunin kalibrointia. [12] Kuvasta 5.15 nähdään myös, että viive oksidoinnin alkamisessa vaihtelee käytetyn lämpötilan mukaan. Kalibroinnit pitäisi siis määrittää jokaiselle lämpötilalle erikseen.



Kuva 5.14: ORC:llä käytetty oksidointiuuni. Kohdassa 1 on kuplimislaite, kohdassa 2 on lämpötilansäätöpaneeli ja kohdassa 3 typpivirtauksen säätöpaneeli.



Kuva 5.15: Poikittaisen oksidointisyvyyden aika- ja lämpötilariippuvuus InAlAs-materiaalissa. Rastit osoittavat mittapisteitä.

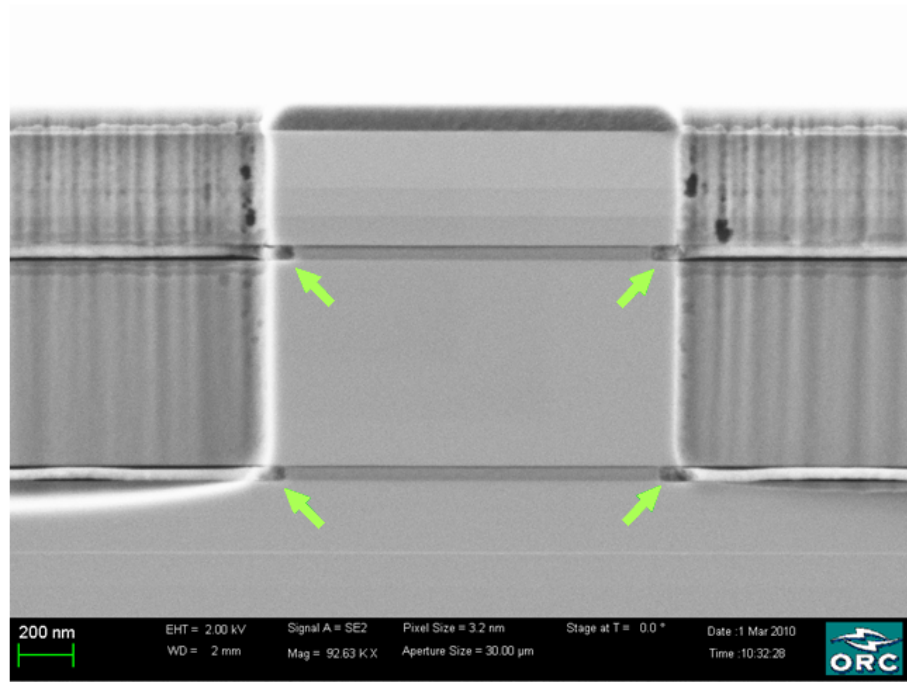


Kuva 5.16: SEM poikkileikkauskuvaa oksidoidusta InP-näytteestä. Nuolet osoittavat harjanteissa oksidoitunutta osaa, josta oksidointisyvyys mitataan.

Oksidointinäytteenä käytin samaa InP-näytettä kuin etsaustesteissä, rakenne esitetty taulukossa 5.4 sivulla 43. Näytteessä on 500 nm syvydellä pinnasta 100 nm paksu AlInAs-kerros, joka oksidoidaan. Kerroksen alumiinipitoisuus on 47,8%. Oksidointitestit InP:lle aloitettiin haarukoimalla lämpötilaa 480 °C [62, 91] alaspäin pidettäessä muut parametrit vakiona. Oksidointisyvyydet mitattiin näytteen poikkileikkauskuvasta SEM:llä (kuva 5.16). Alkuarvauksista valittiin kaksi lupaavinta lämpötilaa, 450 °C ja 480 °C, joista määritettiin oksidointinopeus lineaarisen regression avulla, kuva 5.15. Oksidointinopeudeksi 480 °C:lle saatiin 14,0 nm/min ja 450 °C:lle 4,5 nm/min. Kaikissa tekemissäni InP oksidoinneissa $t < 46$ min, joka Legayn [62] mukaan $A^2/4B = 46$ min 480 °C:ssa. Oksidoinnit ovat siis lineaarisia ajan suhteen, kuten kappaleessa 4.1 todettiin. InP-näytteen oksidoinnissa en huomannut eroa käytettiinkö virtauksena 1 l/min vai 6 l/min. Oksidoitumisnopeus saturoituu N₂-vuon kasvaessa, joten selvästi InP-näytteen nopeus on saturoitunut käytetyllä N₂-vuolla [57].

Kuvassa 5.16 nähdään selvästi miten oksidointiseinä ulottuu syvemmälle rajapinnan alaosissa kuin yläosissa. Tämä johtunee rakenteen kuormituksesta, jonka aiheuttaa arseenin poistuminen rakenteesta ja tästä johtuva tilavuuden kutistuminen. Ilmiö on kuitenkin melko pieni. [12, 64]

InP-näytteet on hyvä oksidoida mahdollisimman pian etsauksen jälkeen, jotta



Kuva 5.17: SEM kuva oksidoidusta AlGaAs-näytteestä, jossa on kaksi oksidikerrosta syvyyksillä 400 nm ja 1200 nm. Alempi kerros oksidoitui ylempää kerrosta vähemmän.

natiivioksidia ei ehdi muodostumaan [12, 92]. InP:llä testattaessa ensimmäiset oksidoinnit aloitettiin heti etsausten jälkeen. Viimeisen näytteen annoin odottaa 30 päivää ennen oksidointia. Tulokset olivat epätasaiset näytteessä, joka oksidointiin 30 päivää myöhemmin. Oksidointisyvyydet vaihtelivat odottaneessa näytteessä 70 nm ja 300 nm välillä, yksi hila oli oksidoitunut todella pitkältä matkalta ja toinen todella vähän, jos ollenkaan. AlGaAs-näytteiden kanssa ei ole väliä kuinka pian etsauksen jälkeen oksidointi suoritetaan [57].

AlGaAs-näytteitä oksidoitiin 38 min 310 °C:ssa typpivuolla 6 l/min. jolloin saatiin aikaiseksi 100 nm:n oksidisyyvyys. Alumiinikerroksen syvyyden vaikutusta oksidointumiseen tutkittiin myös. Yhdessä AlGaAs-näytteessä oli kaksi 50 nm paksua alumiinipitoista kerrosta syvyyksillä 400 nm ja 1200 nm pinnasta mitattuna, kuva 5.17. Testissä huomattiin, että syvemmällä oleva kerros oksidoitui noin 80 nm ja ylempi kerros 100 nm. Syvemmällä oleva kerros oksidoitui noin 20 nm ylempää kerrosta vähemmän.

Tavoitteena on 100 nm oksidipaksuudet, jotta DFB-hilan kammat saadaan oksidoitua leveyssuunnassa kokonaan, mutta harjanne ei saa mennä keskeltä umpeen. Oksidoitu GaAs-pohjainen DFB -laserdiodi prosessoitiin valmiiksi onnistuneesti. Tämän karakterisointia käsitellään kohdassa 5.5.

Oksidointitestejä tehdessä huomattiin epätasaisuutta oksidoitumispaksuuksissa, harjanteen toinen puoli oli oksidoitunut pidemmän matkan verrattaessa harjanteen toiseen puoleen. Syy tähän voi olla, että näytteen harjanne ei ollut samansuuntainen

Taulukko 5.7: Yhteenveto eri materiaalien oksidoinneista.

Materiaali	Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	Typpivuo (l/min)	nopeus (nm/min)
AlGaAs	310	6	2,6
AlInAs	450	1	4,5
AlInAs	480	1	14,0

oksidointiputken kanssa eli näyte oli vinossa. Myös kiteen kidesuunnat saattavat oksidoida eri tahtia. Eri kidesuuntien oksidoitumista voitaisiin tulevaisuudessa tutkia systemaattisesti vaihtamalla näytteessä olevan harjanteen ja oksidointiputken välistä kulmaa. Tämän tutkimiseen tarvittaisiin uusi näytteenpidin oksidointiuuniin, koska näyte liikkuu kontrolloimattomasti nykyisessä näytteenpidikkeessä typen virtauksen voimasta.

Taulukossa 5.7 on esitetty eri materiaalien oksidoinnissa käytetyt parametrit sekä oksidointinopeus kyseiselle materiaalille tässä lämpötilassa.

5.5 Laserkomponentin valmistaminen

Käyn lyhyesti läpi laserkomponenttien valmistuksessa käytettäviä jo vakiintuneita prosessivaiheita, joiden tutkiminen tai optimointi eivät kuuluneet tämän työn tavoitteisiin.

Oksidoinnin jälkeen poistetaan etsausmaskina toiminut piinitridi CHF_3/O_2 RIE-etsauksella, jonka jälkeen näytteen pintaa puhdistetaan lisää happiplasmalla. Seuraavaksi näytteelle kasvatetaan 200 nm paksu kerros SiO_2 :a. Näytteelle levitetään HMDS (heksadimetyylisilaani) -kerros parantamaan pinnan adheesiota ja tämän päälle resisti, AZ6612, joka esipaistetaan 115°C lämpötilassa kaksi minuuttia. Resistiin valotetaan fotolitografialla avaukset eli aukkoja, jotka kohdistetaan tarkalleen harjanneaaltojohteiden päälle. Valotettu resisti kehitetään AZ351B-vesiliuoksessa, jolloin valottunut osa resististä liukenee pois. Jäljelle jäänyt resisti kovetetaan 125°C lämpötilassa minuutin, jonka jälkeen se toimii etsausmaskina. Harjanneavaukset kuivaetsataan jälleen CHF_3/O_2 -plasmalla niin kauan kunnes päästään SiO_2 -kerroksen läpi. Jäljelle jäänyt resisti liuotetaan pois ja näytteen pintaa puhdistetaan O_2 -plasmalla. [93]

Näytteen p-puolen prosessointia jatketaan lift-off -vaiheella, jossa käytetään uhrikerrosta poistamaan tämän kerroksen päälle valmistetut muut kerrokset. Uhrikerroksena käytämme AZ5214-resistiä, johon kuvioidaan harjanneavaukset fotolitografialla. Kuvioidun resistin päälle höyrytetään 50 nm titaania, 50 nm platinaa ja 100 nm kultaa. Jäljellä oleva uhrikerros poistetaan liuottimella, jolloin uhrikerroksen päällä oleva metallikerros irtoaa näytteestä. Tällöin metallia jää vain harjanneavauksen kohdalle. Jäljellä oleva SiO_2 -kerros kuivaetsataan CHF_3/O_2 -plasmalla käyttämällä p-metallia etsausmaskina. [93]

Näytteen n-puolen prosessointi aloitetaan ohentamalla näyte. Paksu näyte haittaa lämmön johtumista pois aktiivialueelta, mutta liian ohutta näytettä on hankala käsitellä tulevilla työvaiheilla. Ryhmämme ohentaa näytteet noin 110 μm paksuuteen Logitech abraasio-ohennuslaitteella. Ohennuksen jälkeen näytteen pinta kiilloitetaan Chemlox-liuottimella ja sille höyrytetään metallikontaktit kuten p-puolellekin. Metallikontaktina käytetään kerrosta, joka sisältää 5 nm nikkeliä, 5 nm kultaa, 30 nm germaniumia ja 90 nm kultaa. Höyrytystä seuraa nopea lämpökäsittely (*RTA*) ohmisen kontaktin aikaansaamiseksi. [93]

Prosessoitu näyte pilkotaan laserbareiksi. Laserbar on yhtä pitkä kuin komponentti, mutta yhdessä laserbarissa on monta kuvan 2.4 mukaista emitteriä rinnakkain, kun taas komponentti koostuu yhdestä emitteristä. Komponentin päätypinnoille voidaan höyrystää dielektripinnoite, korkeahajastuksinen HR-pinnoite, matalahajastuksinen LR-pinnoite tai heijastamaton AR-pinnoite. Pinnoituksen jälkeen laserbarit pilkotaan yhden emitterin siruiksi. Sirut liimataan alustoihin n-puolelta. Sirut lankaliitetään ohuella kultalangalla alustan p-puoleen, jonka jälkeen komponentti on valmis mitattavaksi. [93]

6. TULOKSET

Tämän työn puitteissa valmistettiin kaksi erilaista laserkomponenttia NIL-tekniikalla. Ensimmäinen on GaAs-pohjainen DFB -laser, johon oksidoitiin 100 nm paksu kerros alumiinioksidia. Toinen on GaSb-pohjainen DFB -laser pitkille, noin kahden mikrometrin aallonpituuksille.

6.1 Oksidoitu GaAs-pohjainen DFB -laser

Laserin toiminta on yksimuotoista, kun sivumoodin vaimennussuhde, SMSR, on suuri. Laseria, jonka SMSR on yli 30 dB kutsutaan on dynaamisesti yksimuotoiseksi [21]. Oksidoidussa GaAs-pohjaisessa DFB -laserissa sivumoodin vaimennus on yli 40 dB, kuten kuvasta 6.1 nähdään, joten laserin toiminta on dynaamisesti yksimuotoista. Aallonpituus on lukkiutunut hilaan tutkitulla lämpötilavälillä ja vahvistuksen maksimi siirtyy emittoivaa moodia enemmän.

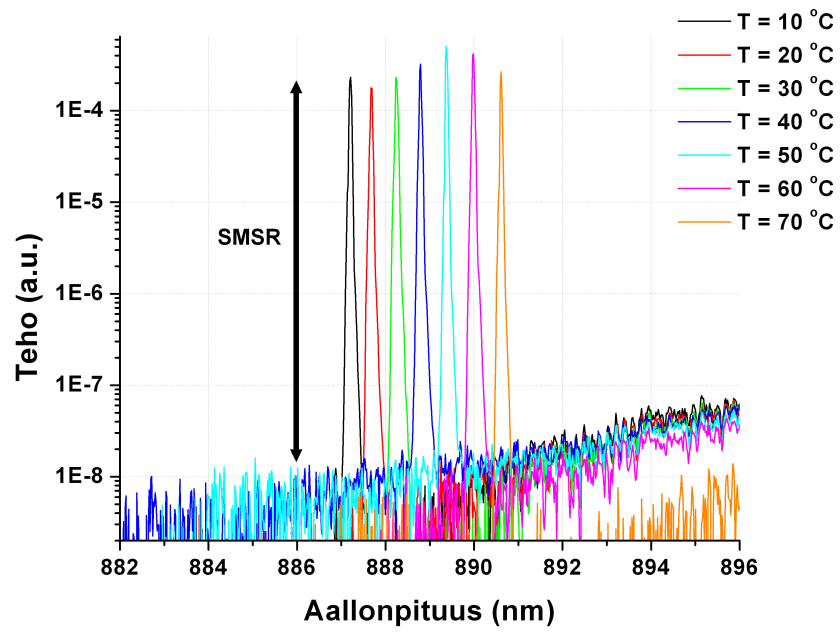
Työssä tähdättiin 894 nm aallonpituudella emittoivaan laseriin, mutta tällä komponentilla on hieman liian pitkä vahvistuksen aallonpituus ja hilan periodi on liian lyhyt. Komponentti emittoi 887 nm – 891 nm aallonpituudella tutkitulla lämpötilavälillä. Lähemmällä tarkastelulla nähdään, että emittoivan moodin tehomaksimin aallonpituus muuttuu 0,057 nm/°C. Tavallisen harjannelaserin tehomaksimi siirtyy huomattavasti enemmän lämpötilan muuttuessa, jopa nanometrin kymmenesosia per °C [17].

DFB-hilan etsaussyvyys on 1,2 μm ja hilan pohjan ja aaltojohteen väliin jäävä kerros on $t = 120$ nm paksu. Hilan täyttösuhde $\gamma = 0,6$ ja harjanteen leveys 1,5 μm . Valmiin komponentin pituus $L = 1600$ μm .

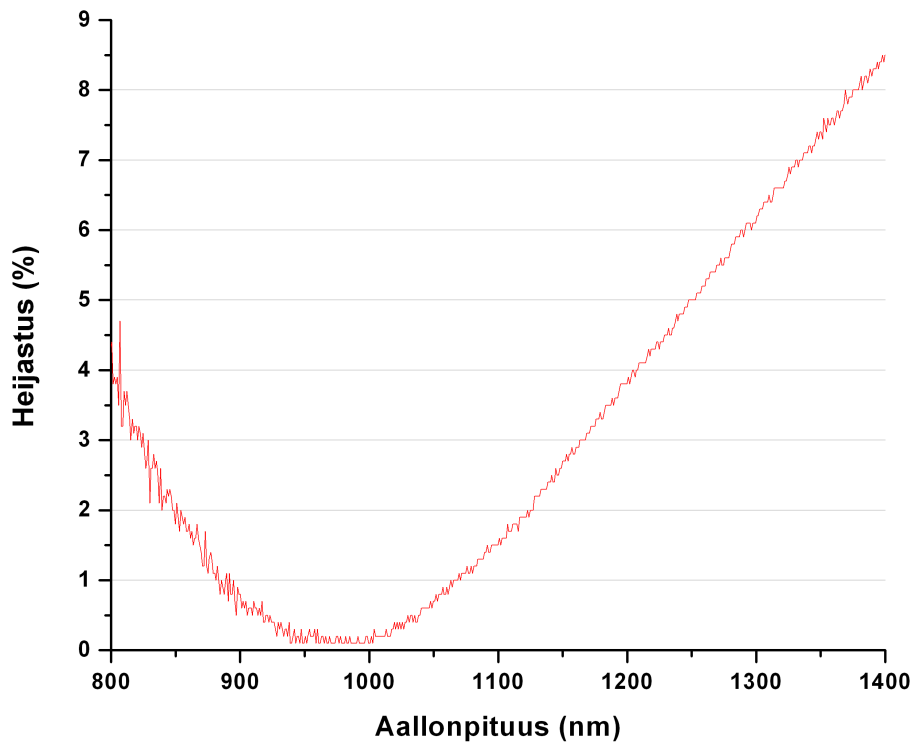
Komponentin päätypeilit valmistettiin lohkomalla komponentti kidetasojen suuntaisesti. Komponentin toiseen päätyyn höyrystettiin kaksikerroksinen heijastamaton AR-pinnoite, joka koostuu 84,7 nm paksusta TiO_2 -kerroksesta ja 68,8 nm paksusta SiO_2 -kerroksesta. Kuvaajasta 6.2 nähdään, että AR-pinnoituksen heijastus emittoiville aallonpituuksille on 1,0%. Komponentin toista päätyä ei pinnoitettu. Heijastus ilma-puolijohde -rajapinnalla on noin 30%.

Kuvasta 6.3 nähdään, että kynnysvirta mitatussa komponentissa on noin 45 mA ja se kasvaa lämpötilan noustessa aina 80 mA asti. Mittauksissa tehomaksimi rajoitettiin 8 mW. Komponentin slope-arvo on 0,2 W/A.

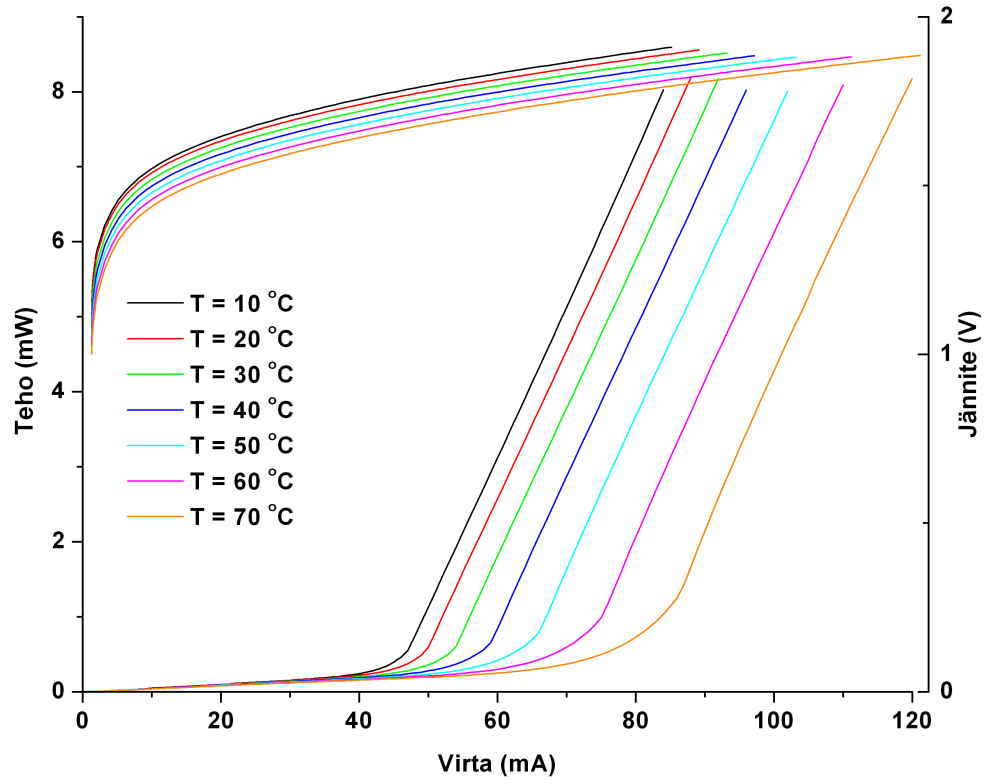
Oksidointivälivaihe oli erittäin hyödyllinen, koska vastaavalla hilalla valmistetut



Kuva 6.1: Oksidoidun DFB -laserin spektrimittaus lämpötila-alueella 10 °C – 70 °C.



Kuva 6.2: AR-pinnoituksen heijastuskäyrä.



Kuva 6.3: Oksidoidun GaAs laserin valo-virta-jännitemittaus lämpötila-alueella $10^{\circ} - 70^{\circ}$.

oksidoimattomat DFB -laserit eivät laseroineet virran leviämisen vuoksi.

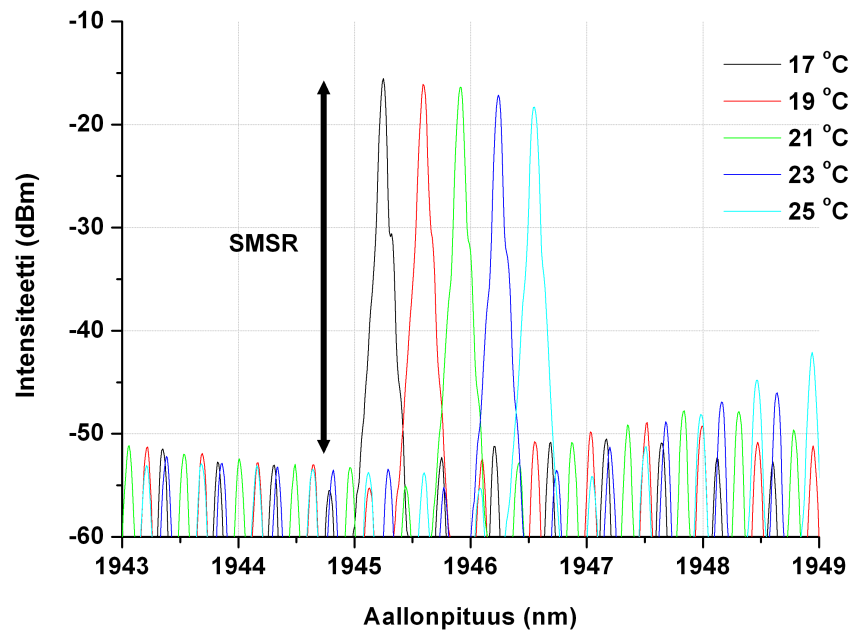
6.2 GaSb-pohjainen DFB -laser

Optimoitujen etsausreseptien ansiosta työryhmämme valmisti GaSb-pohjaisen DFB-laserin. Haring [94] julkaisi GaSb-pohjaisen DFB -laserin tulokset aiemmin tänä vuonna. Käyn lyhyesti tulokset läpi.

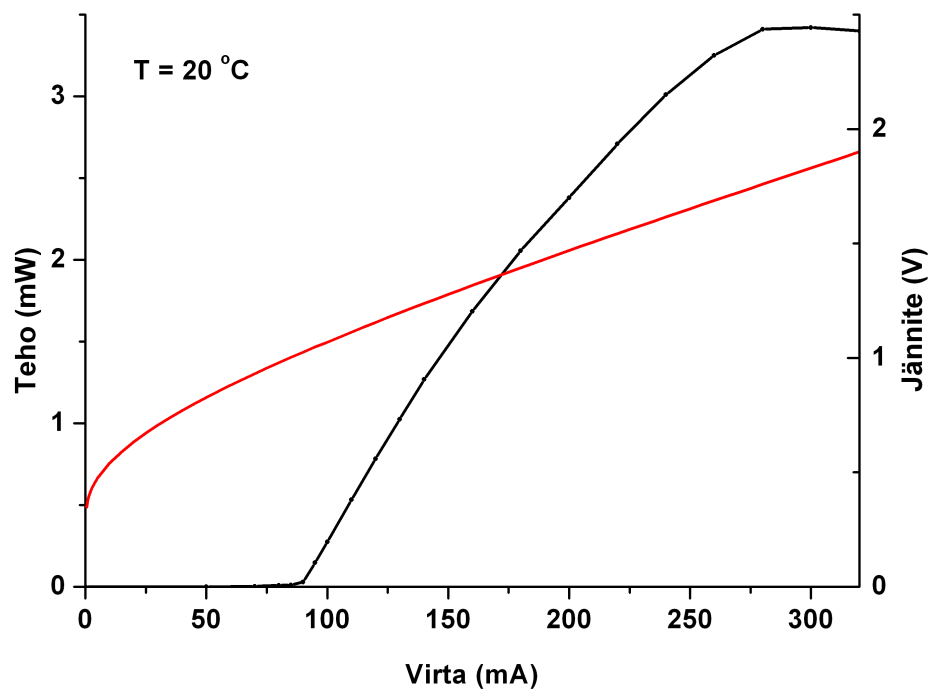
GaSb-pohjaisessa DFB -laserissa tähdättiin 1945 nm emittoivaan aallonpituuteen, joka onnistui hyvin. Laserimme emittoi 1945 nm – 1947 nm aallonpituudella tutkitulla lämpötilavälillä. Laserin emittoivan moodin tehomaksimin aallonpituus muuttuu $0,16 \text{ nm}/^{\circ}\text{C}$.

Kuvasta 6.4 nähdään, miten yksi muoto vahvistuu laserin muita muotoja enemmän, joten laser on yksimuotoinen. Komponentin SMSR on yli 30 dB, joten aallonpituus on lukkiutunut hilaan lämpötilavälillä $17^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$.

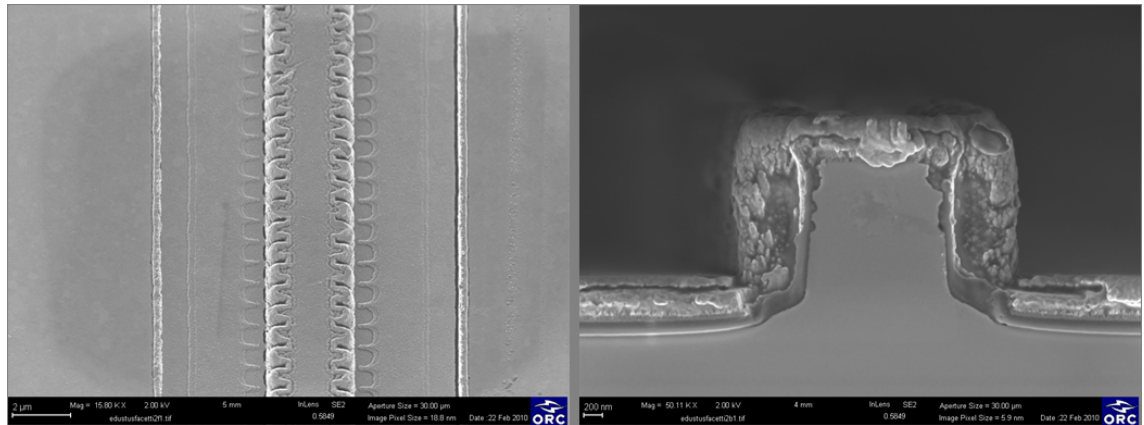
DFB-hilan etsausvyvyys on $1,9 \mu\text{m}$ ja hilan pohjan ja aaltojohteen väliin jäävä kerros on $t = 450 \text{ nm}$ paksu. Kolmannen kertaluokan hilan täyttösuhde $\gamma = 0,5$ ja periodi 810 nm. Kolmannen kertaluokan hila tehtiin, koska ensimmäisen kertaluokan



Kuva 6.4: GaSb DFB -laserin spektri lämpötilavälillä 17 °C – 25 °C. $I = 180$ mA ja $P_{out} = 1,5$ mW.



Kuva 6.5: GaSb DFB -laserin valo-virta-jännite käyrä lämpötilalla 20 °C.



Kuva 6.6: SEM kuva GaSb-pohjaisesta DFB -laserista. Vasemmalla on esitetty valmis rakenne ylhäältäpäin ja oikealla poikkileikkauskuva valmiista rakenteesta.

hilaa ei ole vielä mahdollista valmistaa etsausteknisistä syistä. $1,5 \mu\text{m}$ leveän harjanteen molemmin puolin on $0,5 \mu\text{m}$ leveät kammot. Valmiin komponentin pituus $L = 1 \mu\text{m}$.

Antimonilaserin molemmat päätypeilit tehtiin lohkomalla komponentti kideatasojen suuntaisesti, joten niiden heijastus on noin 32%.

Laserin kynnysvirta on todella korkea, noin 88 mA, kuten kuvasta 6.5 nähdään. Komponentista saadaan maksimissaan 3,4 mW tehoa ulos.

Valmiin komponentin SEM-kuvat nähdään kuvasta 6.6. Vasemman puoleisessa kuvassa näkyy valmis komponentti ylhäältä kuvattuna. Harjanteen vieressä näkyvät varjot johtuvat metalloinnista. Oikealla puolella on poikkileikkauskuva valmiista rakenteesta.

7. YHTEENVETO

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia uusia NIL-materiaaleja, optimoida etsausreseptejä eri materiaaleille ja valmistaa oksidoitu DFB -laser. Kaikista osa-alueista saatiin hyviä tuloksia, joiden perusteella on hyvä jatkaa uusien laserien prosessointia.

Työssä tutkittiin uutta leimasinmateriaalia, OrmoStampia. OrmoStampin ominaisuuksia verrattiin vanhaan leimasinmateriaaliin, h-PDMS:ään. Tulosten perusteella OrmoStamp on parempi leimasinmateriaali mm. kestävyys ja paikkatarkkuuden puolesta. UV-kovetteisen OrmoStampin kanssa ei tapahdu lämpölaajenemista, joten sen paikkatarkkuus ei kärsi kovetuksessa, toisin kuin h-PDMS -leimasimen. Paikkatarkkuus on erittäin tärkeä DFB-laserien valmistuksessa. OrmoStampia on myös helpompi käsitellä, koska se on valmis seos, eikä aihio jää käytön jälkeen likaiseksi.

Uuden leimasinmateriaalin kanssa tarvitaan erittäin hyvä antiadheesiokerros, jotta leimasimen irroitus aihioista olisi helppoa ja ettei aihio kärsi irroituksen aikana. Uuden pinnoiteaineen, Optoolin, ominaisuuksia vertailtiin vanhan pinnoiteaineen, FDTS:n, kanssa kontaktikulmien ja pintaenergioiden avulla. Pintaenergia oli pienempi ja veden kontaktikulma suurempi Optool-pinnoiteen kanssa kuin FDTS-pinnoitteen. Näiden perusteella voidaan todeta, että Optool-pinnoitteella on paremmat antiadheesio-ominaisuudet kuin FDTS-pinnoiteaineella. Optool-pinnoiteaineen ominaisuuksia on esitelty julkaisussa [I].

Työn puitteissa optimoitiin etsausreseptejä InP:lle ja GaSb:lle. GaSb-etsauksissa onnistuttiin luomaan tämän hetken *state-of-the-art* -tulos: 400 nm periodilla oleva hila 200 nm viivanleveydellä etsattiin 1,2 μm syvyydelle, jolloin etsauksen aspektisuhteeksi saadaan 6. *State-of-the-art* -tulosta on käsitelty julkaisuissa [II]. GaSb-etsauksissa huomattiin alumiinipitoisuuden vaikuttavan merkittävästi lopputulokseen. Uusi optimointi tehtiin $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}$:lle, joka vastaa lähinnä GaSb-pohjaisen laserin alumiinipitoisuutta. GaSb-pohjaisen laserin tuloksia on käsitelty julkaisuissa [III, IV, V, VI].

Työssä tutkittiin InAlAs- ja AlGaAs-kerroksen sivuttaissuuntaista oksidoitumista DFB-hilassa. InAlAs-materiaalille oksidointinopeus määriteltiin kahdelle eri lämpötilalle ja AlGaAs-materiaalille yhdelle.

Tässä työssä valmistettiin maailman ensimmäinen 888 nm aallonpituudella emittoiva oksidoitu GaAs-pohjainen DFB -laser. Karakterisoinnin perusteella laser toimii

yksimuotoisena, koska sivumoodin vaimennussuhde oli yli 40 dB. Aalto on myös lukkiutunut hilaan lämpötilavälillä $10^{\circ} - 70^{\circ}$. Oksidointivälivaihe todettiin erittäin hyödylliseksi, koska vastaava äärettömän pitkällä hilalla oleva oksidoimaton laser ei laseroinut.

Työni pohjalta voidaan valmistaa uudentyyppisiä oksidoituja pintahila DFB -laserdiodeja käytettäväksi mitä erilaisimpiin sovelluksiin. Valmistusmenetelmää voidaan käyttää eri puolijohdemateriaaleille sekä eri laserointiaallonpituuksille. Laserointiaallonpituutta muokataan vaihtamalla hilan periodia. Sekä oksidointi- että etsausparametrit riippuvat ainoastaan puolijohdemateriaalista.

Jatkossa voitaisiin valmistaa oksidoitu DFB -laser $1,3\ \mu\text{m}$ ja 1995 nm aallonpituudelle. 1995 nm aallonpituudella emittoiva laser on antimonipohjainen, joten AlGaAsSb-materiaalin oksidointiprosessi pitää optimoida ennen laserin valmistusta. Samalla voitaisiin tutkia kidesuuntien vaikutusta oksidoitumisprosessiin.

LÄHTEET

- [1] *IBM Announces Industry's Densest, Fastest On-Chip Dynamic Memory in 32-Nanometer, Silicon-on-Insulator Technology.* IBM-lehdistötiedote, 2009. Katsottu 10.10.2010. <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/28428.wss>
- [2] *IBM Research Creates World's Smallest 3D Map; Brings Low-Cost, Ease of Use to Cratation of Nanoscale Objects.* IBM-lehdistötiedote, 2010. Katsottu 10.10.2010. <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/29983.wss>
- [3] Doussiere P., Shieh C.-L., Demars S. ja Dzurko K. *Very High Power 1310 nm InP single mode Distributed Feedback Laser Diode with Reduced Linewidth.* Internet-dokumentti, katsottu 7.10.2010. http://www.jdsu.com/other-literature/6485-15_061507.pdf
- [4] Audoin C. *Caesium Beam Frequency Standards: Classical and Optically Pumped* Metrologia, **29**:113–134, 1992.
- [5] Physikalisch-Technische Bundesanstalt. *Optical Atomic Clock: A Long Look At The Captured Atoms* ScienceDaily 8.2.2008. Internet-lehti, katsottu 4.5.2010. <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/02/080205100948.htm>
- [6] Kelemen M. T., Rattunde M., Weber J., Pfahler C., Kaufel G., Moritz R., Schmitz J., Mikkula M. ja Wagner J. *High-power diode laser arrays emitting at 2 μm with reduced far-field angle.* Proceedings of the SPIE, **6133**:249–257, 2006.
- [7] Henderson S. W., Suni P. J. M., Hale C. P., Hannon S. M., Magee J. R., Bruns D. L. ja Yuen E. H. *Coherent Laser Radar at 2 μm Using Solid-State Lasers.* IEEE Transactions on Geoscience and remote sensing, **31**:4–15, 1993.
- [8] Hall R. N., Fenner G. E., Kingsley J. D., Soltys T. J. ja Carlson R. O. *Coherent light emission from GaAs junctions.* Physical Review Letters, **9**:366–368, 1962.
- [9] Svelto O. *Principles of Lasers.* Käänt. ja edit. Hanna D. C. Fourth edition. Plenum Press, New York ja Lontoo. 604 s. 1998.
- [10] Balkanski M. ja Wallis R. F. *Semiconductor Physics and Applications.* New York, Oxford University Press Inc. 487 s. 2000.
- [11] Kubiak R. A., Newstead S. M. ja Sullivan P. *Molecular Beam Epitaxy - Applications to Key Materials.* Farrow R. F. C. toim. New Jersey, Yhdysvallat. Noyes Publications. s. 1–113. 1995.

- [12] Baca A. G. ja Ashby C. I. H. *Fabrication of GaAs devices*. Lontoo, The Institution of Electrical Engineers. 350 s. 2005.
- [13] Chu S. N. G., Tanbuk-Ek T., Logan R. A., Vandenberg J., Sciortino P. F. Jr., Wisk P. ja Pernell T. L. *Grating Overgrowth and Defect Structures in Distributed-Feedback-Buried Heterostructure Laser Diodes*. IEEE Journal of selected topics in quantum electronics **3**:862–87, 1997.
- [14] Sakai K., Utaka K., Akiba S. ja Matsushima Y. *1,5 μm range InGaAsP/InP distributed feedback lasers*. IEEE Journal of quantum electronics, **QE-18**:1272–1278, 1982.
- [15] Laakso A. *Design and Modeling of Distributed Feedback Lasers with Surface Gratings*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto. 2010.
- [16] Viheriälä J. *Nanoimprint Lithography - A Next Generation Patterning Method for Nanophotonics*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto. 2010. <http://dspace.cc.tut.fi/dpub/handle/123456789/6736>
- [17] Martin R. D., Forouhar S., Keo S., Lang R. J., Hunsperger R. G., Tiberio R. ja Chapman P. F. *InGaAs-GaAs-AlGaAs laterally-coupled distributed feedback (LC-DFB) ridge laser diode*. Electronics Letters, **30**:1058-1060, 1994.
- [18] Kogelnik H. ja Shank C. V. *Stimulated emission in a periodic structure*. Applied Physics Letters, **18**:152–154, 1971.
- [19] Encyclopedia of Laser Physics and Technology. *Distributed Feedback Lasers*. Internet-sivusto. Katsottu 3.8.2010. http://www.rp-photonics.com/distributed_feedback_lasers.html
- [20] Miller L. M., Verdeyen J. T., Coleman J. J., Bryan R. P., Alwan J. J., Beernink K. J., Hughes J. S. ja Cockerill T. M. *A Distributed feedback ridge waveguide quantum well heterostructure laser*. IEEE Photonics Technology Letters, **3**:6–8, 1991.
- [21] Morthier G. ja Vankwikelberge P. *Handbook of Distributed Feedback Laser Diodes*. Artech House Inc., Boston ja Lontoo. 315 s. 1997.
- [22] Armistead C. J., Butler B. R., Clements S. J., Collar A. J., Moule D. J. ja Wheeler S. A. *DFB ridge waveguide lasers at $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ with first-order grating fabricated using electron beam lithography*. Electronic Letters **11**:592–593, 1987.
- [23] Chou S. Y., Krauss P. R. ja Renstrom P. J. *Imprinting sub-25 nm vias and trenches in polymers*. Applied Physics Letters, **97**:3114–3116, 1995.

- [24] Holmes S. J., Mitchell P. H., ja Hakey M. C. *Manufacturing with DUV lithography*. Journal of Research and Development **41** Numerot 1/2, 1997.
- [25] Elliot et al. *Deep ultraviolet lithography system*. United States Patent. Patent number 5,488,229. 1996.
- [26] Lee J.-M., Park S. ja Kim G. *Multichannel silicon WDM ring filters fabricated with DUV lithography*. Optics Communications **281**:4302–4306, 2008.
- [27] Fritze M., Tyrrell B. M., Astolfi D. K., Lambert R. D., Yost D.-R. W., Forte A. R., Cann S. G. ja Wheeler B. D. *Subwavelength Optical Lithography with Phase-Shift Photomasks*. Lincoln Laboratory Journal **14**:237–250, 2003.
- [28] Fritze M. Chen C. K., Astolfi D. K., Yost D. R., Burns J. A., Chen C.-L., Gouker P. M., Suntharalingam V., Wyatt P. W. ja Keast C. L. *Enhanced resolution for future fabrication*. IEE Circuits & Devices Magazine **1**:43–47, 2003.
- [29] Bjorkholm J.E. *EUV Lithography – The Successor of Optical Lithography?*. Intel Technology Journal, 1998.
- [30] Brainard R. L., Barclay G. G., Anderson E. H. ja Ocola L. E. *Resist for Next Generation Lithography*. Microelectronic Engineering, **61–62**:707–715, 2002.
- [31] Wu B. ja Kumar A. *Extreme Ultraviolet Lithography: Towards the Next Generation of Integrated Circuits*. Optics & Photonics Focus, **7** – story 4, 2009.
- [32] IC Technology *Technology backrounder: Immersion Lithography*. Internet-dokumentti, 2003. Katsottu 21.6.2010. http://www.onversity.net/load/immersion_lithography.pdf
- [33] Switkes M., Bloomstein T. M. and Rothschild M. *Patterning of sub-50 nm dense features with space-invariant 157 nm interference lithography*. Applied Physics Letters, **77**:3149–3151, 2000.
- [34] Miyake M., Cheng Y.-I., Braun P. V. ja Wiltzius P. *Fabrication of Three-Dimensional Photonic Crystals Using Multibeam Interference Lithography and Electrodeposition*. Advanced Material **21**,3012–3015, 2009.
- [35] Liberman S. *Interference Lithography Tool Automates Grating Patterning for DFB Laser Manufacturing*. National Instruments. Internet-sivusto. Katsottu 22.6.2010. <http://sine.ni.com/cs/app/doc/p/id/cs-371>
- [36] Amo GmbH. *Technology / Interference Lithography – Applications*. Internet-sivusto. Katsottu 22.6.2010. <http://www.amo.de/applications.0.html?&L=11>

- [37] Jacob J., Hoffnagle J., Burnett J., Benck E., Armstrong D. ja Smith A. *Full-field Liquid Immersion Interference Lithography*. Internet dokumentti, 2009. Katsottu 16.8.2010. <http://www.actinix.com/LIIL%20Presentation%20-%20Prague.pdf>
- [38] Bloomstein T. M., Marchant M. F., Deneault S., Hardy D. E. ja Rothschild M. *22-nm immersion interference lithography*. Optics Express, **14**:6434–6443, 2006.
- [39] H.H. Solak, Y. Ekinici ja P. Käser. *Photon-beam lithography reaches 12,5 nm half-pitch resolution*. J. Vac. Sci. Technol. B **25**:91–95, 2007.
- [40] McCord M. and Brooks M. *Electron Beam Lithography, Chapter 2 in book Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication, Volume 1: Microlithography*. Spie Press, 1997.
- [41] Vieu C., Carcenac F., Pépin A., Chen Y., Mejias M., Lebib A., Manin-Ferlazzo L., Couraud L. and Launois H. *Electron beam lithography: resolution limits and applications*. Applied Surface Science, **164**:111–117, 2000.
- [42] Rennon S., Bach L., König H., Reithmaier J. P., Forchel A., Gentner J. L. and Goldstein L. *Nanoscale patterning by focused ion beam enhanced etching for optoelectronic device fabrication*. Microelectronic Engineering **57–58**:891–896, 2001.
- [43] Huh J. S., Shepard M. I. and Melngailis J. *Focused ion beam lithography*. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, **9**:173–175, 1991.
- [44] Kubena R. L., Ward J. W., Stratton F. P., Joyce R. J. and Atkinson G. M. *A low magnification focused ion beam system with 8 nm spot size*. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, **9**:3079–3083, 1991.
- [45] Guo L. J. *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*. Advanced Materials, **19**:495–513, 2007.
- [46] Tan H., Kong L., Li M., Steere C and Koecher L. *Current Status of Nanonex Nanoimprint Solutions*. Proceedings of SPIE, **5374**:213–221, 2004.
- [47] Altun A. O., Jeong J.-H., Rha J.-J., Kim K.-D. ja Lee E.-S. *Boron nitride stamp for ultra-violet nanoimprinting lithography fabricated by focused ion beam lithography*. Nanotechnology, **18**:1–5, 2007.

- [48] Maximov I., Sarwe E.-L., Beck M., Deppert K., Graczyk M., Magnusson M. H. ja Montelius L. *Fabrication of Si-based nanoimprint stamps with sub-20 nm features*. Microelectronic Engineering, **61–62**:449–454, 2002.
- [49] Lee H. ja Jung G-Y. *Hardened nano-imprinting stamp*. United States Patent 6916511, 2005. Katsottu 28.6.2010. <http://www.freepatentsonline.com/6916511.html>
- [50] Schmid H. ja Mitchel B. *Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lihtography*. Macromolecules, **33**:3042-3049, 2000.
- [51] Viheriälä J., Niemi T., Kontio J. ja Pessa M. *Nanoimprint Lithography – Next Generation Nanopatterning Methods for Nanophotonics Fabrication*. Kim K. Y. toim., Recent Optical and Photonic Technologies. INTECH, Kroatia. 2010. <http://sciyo.com/articles/show/title/nanoimprint-lithography-next-generation-nanopatterning-methods-for-nanophotonics-fabrication>
- [52] Bergmair I., Mühlberger M., Gusenbauer M., Schöftner R. ja Hingerl K. *Equalising stamp and substrate deformations in solid parallel-plate UV-based nanoimprint lithography*. Microelectronic Engineering **85**:822–824, 2008.
- [53] Austin M. D., Zhang W., Ge H., Wasserman D., Lyon S. A. ja Chou Y. *6 nm half-pitch lines and 0.04 μm^2 static random access memory patterns by nanoimprint lithography*. Nanotechnology, **16**:1058–1061, 2005.
- [54] Hua F., Sun Y., Gaur A., Meitl M. A., Bilhaut L., Rotkina L., Wang J., Geil P., Shim M. ja Rogers J. A. *Polymer Imprint Lithography with Molecular-Scale Resolution*. Nano Letters, **4**:2467–2471, 2004.
- [55] Chang J.-H., Cheng F.-S., Chao C.-C., Weng Y.-C., Yang S.-Y. ja Wang L. A. *Direct imprinting using soft mold and gas pressure for large area and curved surfaces*. Journal of Vacuum Science and Technology A, **23**:1687–1690, 2005.
- [56] Deppe D. G. *Optical Microcavities and Selectively Oxidized Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers, Vertical-Cavity Surface-emitting Lasers: Technology and Applications*. Cheng J. ja Dutta N. K., toim. Amsterdam, Hollanti. Gordon and Breach Science Publishers. s. 1–61. 2000.
- [57] Choquette K. D. *The Technology of Selectively Oxidized Vertical-Cavity Lasers, Vertical-Cavity Surface-emitting Lasers: Technology and Applications*. Cheng J. ja Dutta N. K., toim. Amsterdam, Hollanti. Gordon and Breach Science Publishers. s. 63–107. 2000.

- [58] Nickel H. *A detailed experimental study of the wet oxidation kinetics of $Al_xGa_{1-x}As$ layers* Journal of Applied Physics, **78**:5201–5203, 1995.
- [59] Deal B. E., ja Grove A. S. *General relationship for the thermal oxidation of silicon*. Journal of Applied Physics, **36**:3770–3778, 1965.
- [60] Dimitrijević S., Harrison H. B. ja Sweatman D. *Extension of the Deal-Grove Oxidation Model to Include the Effects of Nitrogen*. IEEE Transactions on electron devices, **43**:267–272, 1996.
- [61] Sander P. *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. Version 3, 1999. Katsottu 25.8.2010. <http://www.henrys-law.org>
- [62] Legay P., Caillet F. ja Decobert J. *Oxide confining layer on an InP substrate*. Journal of Applied Physics, **85**:2428–2430, 1999.
- [63] Dallesasse J. M., Holonyak N. Jr., Sugg A. R. ja Richard T. A. *Hydrolyzation oxidation of $Al_xGa_{1-x}As$ -AlAs-GaAs quantum well heterostructures and superlattices*. Applied Physics Letters, **57**:2844–2846, 1990.
- [64] Burton R. S. ja Schlesinger T. E. *Wet thermal oxidation of $Al_xGa_{1-x}As$ compounds*. Journal of Applied Physics, **76**:5503–5507, 1994.
- [65] Zhou W., Bhattacharya P. ja Qasaimeh O. *InP-Based Cylindrical Microcavity Light-Emitting Diodes*. IEEE Journal of Quantum Electronics, **37**:48–54, 2001.
- [66] Ochiai M., Giudice G. E., Temkin H., Scott J. W. ja Cockerill T. M. *Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor*. Applied Physics Letters, **68**:1898–1900, 1996.
- [67] Viheriälä J., Tommila J., Leinonen T., Dumitrescu M., Toikkanen L., Niemi T. ja Pessa M. *Application of UV-nanoimprint soft stamps in fabrication of single-frequency diode lasers*. Microelectronic Engineering, **86**:321–324, 2009.
- [68] Plachetka U., Bender M., Fuchs A., Wahlbrink T., Glinsner T. ja Kurz H. *Comparison of multilayer stamp concepts in UV-NIL*. Microelectronic Engineering, **83**:944–947, 2006.
- [69] Daikin Industries. *Optool DSX*. Internet-sivusto. Katsottu 19.8.2010. http://www.daikin.com/chm/products/coating/coating_07.html
- [70] Tang K. C., Liao E., Ong W. L., Wong J. D. S., Agarwal A., Nagarajan R. ja Yobas L. *Evaluation of bonding between oxygen plasma treated polydimethyl*

- siloxane and passivated silicon*. Journal of Physics: Conference Series, **34**:155–161, 2006.
- [71] Zucker O., Langheinrich W. ja Kulozik M. *Application of oxygen plasma processing to silicon direct bonding*. Sensors and Actuators A, **36**:277–231, 1993.
- [72] de Gennes P.-G., Brochard-Wyart F. ja Quéré D. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science + Business Media, Inc. United States of America. 299 s. 2004.
- [73] Jung G.-Y., Li Z., Wu W., Chen Y., Olynick D. L., Wang S.-Y., Tong W. M. ja Williams R. S. *Vapor-Phase Self-Assembled Monolayer for Improved Mold Release in Nanoimprint Lithography*. Langmuir, **21**:1158–1161, 2005.
- [74] KSV Instruments Ltd. *Operating Manual CAM 200*. Painos 2.1, Helsinki.
- [75] Rytkönen T. *Pintojen kuviointi nanopainolitografialla*. Diplomityö, 2007.
- [76] Daikin Industries *Optool_{TM} DSX - Product Information*. Tekniset tiedot, versio 1, 2009.
- [77] KSV Instruments Ltd. *Surface free energy (solid)*. Internet-sivusto. Katsottu 14.7.2010. <http://www.ksvltd.com/content/index/keysfe>
- [78] Wu S. *Polymer interface and adhesion*. Marcel Dekker, Inc. New York. 633 s. 1982.
- [79] Viheriälä J., Niemi T., Kontio J. ja Pessa M. *Nanoimprint Lithography - Next Generation Nanopatterning Methods for Nanophotonics Fabrication*. Kim K. Y. toim. INTECH, Croatia. s. 275–298, 2010.
- [80] Colburn M., Johnson S., Stewart M., Damle S., Jin B. J., Bailey T., Wedlake M., Michaelson T., Sreenivasan S. V., Ekerdt J. ja Willson C. G. *Step and Flash Imprint Lithography: An alternative approach to high resolution patterning*. Proc. SPIE, **3676**:379–389, 1999.
- [81] Resnick D. J., Sreenivasan S. V. ja Willson C. G. *Step & flash imprint lithography*. Materials today, **2**:34–42, 2005.
- [82] *Transparent Nanoimprint Stamps - Results*. Internet-sivusto, katsottu 29.9.2010. http://www.microresist.de/projects/transparent_nanostamp_evaluation_en.htm
- [83] Brinker C. J. ja Sherer G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, USA, 908 s. 1989.

- [84] Watanabe H., Yamada N. ja Okaji M. *Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K*. International Journal of Thermophysics, **25**:221–236, 2004.
- [85] The Engineering Toolbox. *Coefficients of Linear Expansion*. Internet-sivusto, katsottu 17.10.2010. <http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d95.html>
- [86] Mansfield M. ja O’Sullivan C. *Understanding Physics*. Praxis Publishing Ltd, Englanti. 755 s. 1999.
- [87] Williams J. A. *Analytical models of scratch hardness*. Tribology International, **29**:675–694, 1996.
- [88] Gedney R. *Tensile Testing Basics, Tips and Trends*. Quality test & Inspection, tammikuu 2005. Katsottu 1.10.2010. [http://www.activeanalytic.com/benaam/MechStuff/ProjectOscar/Tensile%20test/Tensile_Testing_Basics_Quality_Magazine%20\(1\).pdf](http://www.activeanalytic.com/benaam/MechStuff/ProjectOscar/Tensile%20test/Tensile_Testing_Basics_Quality_Magazine%20(1).pdf)
- [89] Brewer Science Inc. *Spin Coat Theory*. Internet-dokumentti. Katsottu 16.6.2010. <http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory/>
- [90] Otto M., Bender M., Hadam M., Spangenberg B. ja Kurz H. *Characterization and application of UV-based imprint technique*. Microelectronic Engineering **57–58**:361–366, 2001.
- [91] Gebretsadik H., Kamath K., Zhou W-D. ja Bhattacharya P. *Lateral oxidation of InAlAs in InP-based heterostructures for long wavelength vertical cavity surface emitting laser applications*. Applied Physics Letters, **72**:135–137, 1997.
- [92] Blum O., Geib K. M., Hafich M. J., Klem J. F. ja Ashby C. I. H. *Wet thermal oxidation of AlAsSb lattice matched to InP for optoelectronic applications*. Applied Physics Letters, **68**:3129–3131, 1996.
- [93] Telkkälä J. *894 nm aallonpituudella emittoiva DFB-laserdiodi*. Diplomityö, 2009.
- [94] Haring K., Viheriälä J., Viljanen M.-R., Paaajaste J., Koskinen R., Suomalainen S., Laakso A., Leinonen K., Niemi T. ja Guina M. *Laterally-coupled distributed feedback InGaSb/GaSb diode lasers fabricated by nanoimprint lithography*. Electronic Letters, **46**, No. 16, 2010.